

TRIPHOSPHENIUM-IONEN –
„BISPHOSPHANKOMPLEXE VON P^{+} “

SIEGFRIED LOCHSCHMIDT

*Diss.
München
1985*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554812_0002

Triphosphenium-Ionen -
" Bisphosphankomplexe von P^+ "

Dissertation der Fakultät für
Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Siegfried Lochschmidt
aus
Friedberg

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Schmidpeter

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 11. 1985

Man muß das Unmögliche,
das wahrscheinlich ist,
dem Möglichen vorziehen,
das unglaublich ist.

Aristoteles

Für
Michaela
und
meine Eltern

Die Durchführung dieser Arbeit von August 1981 bis Oktober 1985 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Alfred Schmidpeter,

ermöglicht. Für seine zahlreichen wertvollen Ratschläge zu experimentellen und theoretischen Fragen und seine stete Diskussionsbereitschaft danke ich ihm herzlich.

Weiter möchte ich Herrn Prof. Dr. W. S. Sheldrick und Herrn Dr. G. Müller für die Strukturuntersuchungen sowie Herrn Dr. D. S. Stephenson für Spektrenanalysen danken.

Für die zeitweilige Mitarbeit im Rahmen seines Fortgeschrittenpraktikums bedanke ich mich bei Herrn M. Schwartz und bei Herrn M. Meisterernst.

Herr P. Mayer hat mir in kollegial-herzhafter Weise zur Seite gestanden. Ihm gilt mein Dank für seine beispielhafte Hilfsbereitschaft und die Mitarbeit beim Erstellen von Spektren. Dank gebührt auch Frl. E. Eichin und Frau Jontczak für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, Frau L. Moser und Herrn K. Schönerer für die Verbrennungsanalysen und Herrn H. Lenke für die Glasapparaturen.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis bin ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis dankbar. Ferner möchte ich Frau U. Fitchie und Frl. P. Seel für die sorgfältige Ausführung von Schreibaufgaben danken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau, die zum Gelingen der schriftlichen Arbeit wertvolle Hilfe geleistet hat.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Inhaltsverzeichnis

A)	<u>Einführung und Aufgabenstellung</u>	1
1.	Anionische P(I)-Verbindungen	1
2.	Kationische und neutrale P(I)-Verbindungen	2
B)	<u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
1.	Darstellung von Triphosphenium-Ionen durch Reduktion von Phosphortrihalogeniden	5
1.1	Bisherige Ergebnisse zu Umsetzungen von Phosphanen mit Phosphortrihalogeniden	5
1.2	Reduktion von PCl_3 und PBr_3 mit Alkyl- und Arylphosphanen	9
1.3	Bildungsweg der Triphosphenium-halogenide	12
1.4	Weiterreduktion der Triphosphenium-haloge- nide	20
1.5	Reduktion von PCl_3 mit Alkyl- und Aryl- phosphanen und einem Chloridakzeptor	22
1.6	Durch den Chloridakzeptor verursachte Be- gleitreaktionen	25
1.7	Reaktion von Diphenylchlorphosphan mit PCl_3 und AlCl_3	28
1.8	Reduktion von PCl_3 mit Alkoxy- und Amino- phosphanen und AlCl_3	29
1.9	Reduktion von PCl_3 mit Phosphanen und NaBPh_4	33
1.10	Reduktion von PCl_3 mit SnCl_2 und Phosphan	36

2.	Darstellung der Triphosphenium-Ionen durch Phosphanaustausch	39
2.1	Substitution mit Monophosphanen	39
2.2	Substitution mit Diphosphanen	42
2.3	Substitution mit Tri- und Tetraphosphanen	43
3.	Einordnung und Charakterisierung der Tri- phosphenium-Ionen	46
3.1	Betrachtung als Bisphosphan-P(I)-Komplex	46
3.2	Entsprechung Phosphiniden/Schwefel	51
3.3	^{31}P -NMR	51
3.4	^{13}C -NMR	66
3.5	Molekülstrukturen	69
3.6	Phosphanbasizität gegenüber P^+	74
3.7	Stabilitätsabstufungen	76
3.8	Intramolekulare Substitution in $\underline{\underline{25}}$	78
4.	Triphosphenium-Ionen: Ausgangssubstanzen für weitere P(I)-Verbindungen	85
4.1	Metathesen von Triphosphenium-Ionen mit Dicyanphosphid	85
4.2	Weitere Metatheseversuche	87
4.3	Nucleophile Substitution in Triphosphenium- Ionen mit Cyanid	88
4.4	Substitution mit anderen Anionen	90
4.5	Einschiebung von P^+ in die CC-Doppelbin- dung elektronenreicher Alkene	93
4.6	Reaktionen am Phosphanliganden	98

5.	Triphosphenium-Ionen als Basen	100
5.1	Protonierung	100
5.2	Alkylierung	101
5.3	AlCl_3 -Addukte	105
5.4	NMR-spektroskopische Daten der Triphos- phandium-Ionen	106
5.5	Struktur der Triphosphandium-Ionen	111
5.6	Möglichkeiten der Verwertung	115
6.	Reaktionen aminosubstituierter Triphosphe- nium-Ionen	117
6.1	Direkte Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$	117
6.2	1,2-Diphosphonio-diphosphiran-bis(tetra- chloroaluminate)	128
7.	Ausblick	143
8.	Tabellenanhang	147
C)	<u>Experimenteller Teil</u>	158
1.	Analysen und Spektren	158
2.	Lösungsmittel	158
3.	Ausgangsverbindungen	159
4.	Versuche 1 - 172	160
D)	<u>Zusammenfassung</u>	235

E)	<u>Liste der Verbindungen</u>	240
F)	<u>Literaturverzeichnis</u>	247

A) Einführung und Aufgabenstellung

1. Anionische P(III)-Verbindungen

Aus einem Phosphoratom und einfach gebundenen, elektronegativeren Substituenten X können die in Übersicht 1 wiedergegebenen Moleküle und einfach geladenen Ionen gebildet werden.

Übersicht 1: Strukturelemente von Phosphorverbindungen mit einfach gebundenen, elektronegativeren Substituenten

Oxidationszahl	Kationen	Neutral-Moleküle	Anionen
1	$\underline{\underline{\text{P}}}^+$	$\underline{\underline{\text{P}}}-\text{X}$	$\text{X}-\underline{\underline{\text{P}}}-\text{X}^-$
3	$\text{X}-\underline{\underline{\text{P}}}-\text{X}^+$	$\begin{array}{c} \text{X}-\underline{\underline{\text{P}}}-\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{X}-\underline{\underline{\text{P}}}-\text{X}^- \\ \\ \text{X} \end{array}$
5	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{X}-\underline{\underline{\text{P}}}-\text{X}^+ \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \quad \\ \text{X}-\underline{\underline{\text{P}}}-\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \\ \quad \quad \\ \text{X}-\underline{\underline{\text{P}}}-\text{X}^- \\ \\ \text{X} \end{array}$

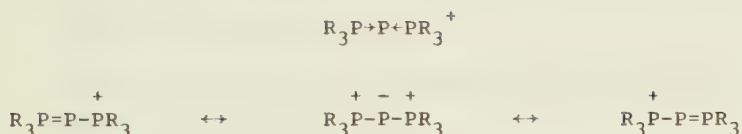
Auf der Oxidationsstufe 3 erreicht der Phosphor erst in der Neutralverbindung ein Oktett, Kationen existieren nur mit π -Donorsubstituenten¹. Neutralverbindungen der Oxidationsstufe 1, die Phosphinidene PF und PCl treten nur bei ungewöhnlichen

Reaktionsbedingungen auf (beim Durchgang einer elektrischen Entladung durch ein He/PF_3 -Gasgemisch², bei Blitzlichtphotolyse von PCl_3 ³), besitzen aber auch unter diesen Bedingungen nur eine sehr kurze Lebensdauer. In den Anionen PX_2^- erreicht P(I) zwar ein Oktett, Vertreter mit stark elektronegativen X (Hal, OR, NR_2) sind aber bisher unbekannt, mit Organylresten sowie mit den wenig elektronegativen und π -Akzeptorsubstituenten X (CN^4 , COR^5 , PO(OR)_2 ⁶) dagegen beständig. Letztere stellen also bei gleicher Zweifachkoordination des Phosphors das Gegenstück zu den Kationen PX_2^+ dar. Die Beständigkeit von P(I) im $\text{P(CN)}_2^{\cdot-}$ entspricht der Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen in Cyanokomplexen von Übergangsmetallen. Diese gelingt auch mit geeigneten Neutralliganden L (wie z.B. Phosphanen PR_3). Der Vergleich läßt danach fragen, ob eine solche Stabilisierung mit Phosphanliganden L auch bei P(I) möglich ist, ob sich also Verbindungen vom Typ LPX (Beispiel $\text{R}_3\text{P-P-CN}$ (1)) und L_2P^+ (Beispiel $\text{R}_3\text{P-P-PR}_3$ (2)) darstellen lassen.

2. Kationische und neutrale P(I)-Verbindungen

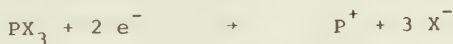
In der vorstehend angewandten komplexchemischen Betrachtungsweise bezieht sich ein L_2P^+ -Kation unmittelbar auf das für sich nicht existenzfähige P(I)-Ion P^+ . Der Erhalt der Ladung unterstreicht den Zusammenhang. Formelmäßig kann die gedachte Beziehung von L und P^+ in verschiedener Weise dargestellt werden (z.B. für $\text{L} = \text{PR}_3$; vgl. die Zusammenstellung weiterer L_2P^+ -Verbindungen

in Kap.3.1).

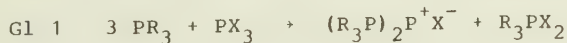


Nach den Grenzformeln ohne zusätzliche Formalladungen leiten sich die Kationen von den (nicht bekannten) $1\lambda^5, 1$ -Triphosphenen $R_3P=P-PR_2$ ab und können deshalb als Triphosphenium-Ionen, (genauer: $1\lambda^5, 1$ -Triphosphen-3-ium-Ionen) bezeichnet werden.

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Darstellung stabiler Triphosphenium-Ionen. Man sollte zu ihnen gelangen, indem man PX_3 -Verbindungen formal zu P^+ reduziert und diesem Phosphane als Bindungspartner anbietet.



Die Reduktion könnte durch einen dritten Reaktionspartner erfolgen, aber auch durch die Phosphane selbst, wie es sich nach Gl 1 konzipieren läßt.



Ein zweites Ziel lag darin, über Ligandenverdrängungen zu weiteren Triphosphenium-Ionen und bei Verwendung anionischer Liganden zu neutralen P(I)-Verbindungen zu gelangen.

B) Beschreibung der Ergebnisse

1. Darstellung von Triphosphenium-Ionen durch Reduktion von Phosphortrihalogeniden

1.1 Bisherige Ergebnisse zu Umsetzungen von Phosphanen mit Phosphortrihalogeniden

Die Umsetzungen von Alkyl- und Arylphosphanen mit Chlorphosphanen $\text{PR}_n\text{Cl}_{3-n}$ untersuchten in den 60er Jahren die Arbeitsgruppen um H. H. Sisler und F. Ramirez (Übersicht 2). Bei Monochlorphosphanen verdrängen die Alkyl- und Arylphosphane dieses Chlor; es entstehen Diphosponium-Ionen. Über diese Adduktbildung hinaus beobachtet man bei der Reaktion der Trialkylphosphane mit Diphenylchlorphosphan auch die Redoxreaktion zu Tetraphenylbiphosphan und Trialkylphosphandichlorid.

Bei der Reaktion mit Dichlorphosphanen entstehen im ersten Schritt ebenso Diphosponium-Ionen, die sich bei milden Reaktionsbedingungen isolieren lassen. Sie sind jedoch gegen α -Eliminierung instabil: ein Phosphandichlorid spaltet sich ab und das zurückbleibende Phosphiniden P-R oligomerisiert zu den Cyclopolyphosphanen. F. Ramirez berichtet bei dieser Reaktion vom Entstehen weißer Niederschläge, die sich rasch orange verfärben und sich einer Identifizierung entziehen.

Cyclophosphane $(\text{PX})_n$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ sind unbekannt. Sie könnten bei der Reaktion der Alkylphosphane mit Trihalogenphosphanen entstehen. Sie sind jedoch gegen Weiterreduktion oder

Disproportionierung instabil. Als einziges Halogencyclophosphan ist $(\text{tBuP})_2\text{PCl}$ stabil⁷.

Von orangenen Niederschlägen berichten beide Arbeitsgruppen, wenn Phosphortrichlorid durch Alkyl- und Arylphosphane reduziert wird. F. Ramirez vermutet hinter diesen orangenen Niederschlägen Verbindungen mit der Zusammensetzung $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PX}(\text{Cl}^-)_2$ mit $\text{X} = \text{R}, \text{Cl}$, in denen zwei Chloratome von PCl_3 durch Phosphangruppen ersetzt sind⁸. Nur in einem Fall bleibt der orange Niederschlag aus. Bei der Umsetzung von Triethylphosphan mit Phosphortrichlorid entsteht weißer Niederschlag, dem aufgrund der Elementaranalyse die Zusammensetzung $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{PCl}_3$ zugeschrieben wird. H. H. Sisler kommt aufgrund von Elementaranalysen zu dem Schluß, daß der orangene Niederschlag elementarer Phosphor ist, der an wenigen Endstellen Phosphoniogruppen und Chloratome besitzt (Tab.5). Diese orangenen, röntgenamorphen Niederschläge treten immer dann auf, wenn Reaktionen zu Phosphor(I)-halogeniden führen sollten. Dazu zählen die Reduktion durch Zinn(II)-Verbindungen⁹, die Disproportionierung von Tetrahalogenärdiphosphanen¹⁰ oder der Zerfall von Dihalogendiphosphan-Metall-Verbindungen L_nMPX_2 ¹¹. Das X/P-Verhältnis liegt stets deutlich unter 1, so daß man diese orangenen Niederschläge als Phosphorsubhalogenide oder Derivate davon ansehen kann.

Zu definierten Produkten führt die Reduktion von PI_3 durch PPh_3 ; es entstehen Tetraioddiphosphan und Triphenylphosphordiiodid¹².

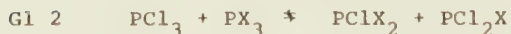
Übersicht 2: Reaktionen von Alkyl- und Arylphosphanen mit Halogenphosphan

PCl_mR_3-m	$\text{PR}_n\text{R}'_3-n$	Produkte	Lit.
PMe_2Cl	$\text{R} = \text{R}' = \text{Et, Pr, Bu, Oct}^{\text{a)}$	$\text{R}_3\text{P-PMe}_2^+ \text{Cl}^-$	13
PPh_2Cl	$\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Ph, n} = 2,3^{\text{a)}$	$\text{R}_n\text{R}'_{3-n}\text{P-PPh}_2^+ \text{Cl}^-$	8
pph_2Cl	$\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Ph, n} = 1^{\text{a)}$	keine Reaktion	
PPh_2Cl	$\text{R} = \text{R}' = \text{Bu, Oct}^{\text{a)}$	$\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2 + \text{R}_3\text{PCl}_2$	14
$\text{PR}^2\text{Cl}_2, \text{R}^2 = \text{Me, Ph}$	$\text{R} = \text{R}' = \text{Et}^{\text{b)}$	$\text{R}_3\text{P-PClR}^{2+}_2 \text{Cl}^- + (\text{R}^2\text{P})_5 + \text{R}_3\text{PCl}_2$	13
$\text{PR}^2\text{Cl}_2, \text{R}^2 = \text{Me, Ph}$	$\text{R} = \text{R}' = \text{Et, Pr, Bu, Oct}^{\text{a)}$	$(\text{R}^2\text{P})_5 + \text{R}_3\text{PCl}_2$	13
PPhCl_2	$\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Ph, n} = 1,2,3^{\text{a)}$	$\text{N}^{\text{c)}$	8
PCl_3	$\text{R} = \text{R}' = \text{Et, Pr, Bu, Oct}^{\text{a)}$	$\text{N}^{\text{c)}$ + R_3PCl_2	13
PCl_3	$\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Ph, n} = 1,2,3^{\text{a)}$	$\text{N}^{\text{c)}$ + $\text{R}_n\text{R}'_{3-n}\text{PCl}_2$	8
PCl_3	$\text{R} = \text{R}' = \text{Et}^{\text{b)}$	$(\text{R}_3\text{P})_3\text{PCl}_3$	13

a) Umsetzung bei 25°C, b) Umsetzung bei - 20°C, c) oranger, nicht identifizierter Niederschlag.

Unter drastischen Bedingungen - erhöhtem Druck, Temperaturen über 280°C, lösungsmittelfrei - kommutieren die Alkyl- und Arylphosphane mit Phosphortrichlorid zu Mono- und Dichlorphosphanen. Bei Dialkylphenylphosphanen wird immer die Phenylgruppe übertragen; es entstehen Dialkylchlorphosphan und Phenyldichlorphosphan^{15,16}.

Die Kommutierung ist auch die einzige beschriebene Reaktion des Phosphortrichlorids mit Phosphanen, die mobile elektronegative Reste tragen ($X = \text{CN}, \text{OR}, \text{NR}_2$). Diese Reaktionen wurden mit viel Interesse untersucht, weil die Mengenverhältnisse der Spezies $\text{PCl}_{3-n}\text{X}_n$, die lt. Gl 2 vorliegen, in den meisten Fällen erheblich von der Statistik abweichen.



Für $X = \text{NR}_2$, OR liegt das Gleichgewicht 2 ganz auf der rechten Seite^{17,18,19}. Eine statistische Verteilung beobachtet man für $X = \text{Br}$ ¹⁹. Auf der Seite der ungemischten Phosphane liegt das Gleichgewicht für $X = \text{CN}$ ²⁰.

Von der Reduktion des Phosphortriiodids zu P_2I_4 durch Triethyl- und Triphenylphosphit²¹ bzw. $\text{P}(\text{NET}_2)_3$ ²² nach Gl 3 berichten Feshchenko und Kostina. Das Oxidationsprodukt $(\text{RO})_3\text{PI}_2$ ist mit $\text{R} = \text{Et}$ gegen Ethyliodidabspaltung instabil; daneben entstehen nicht identifizierte Produkte.



1.2 Reduktion von PCl_3 und PBr_3 mit Alkyl- und Arylphosphanen

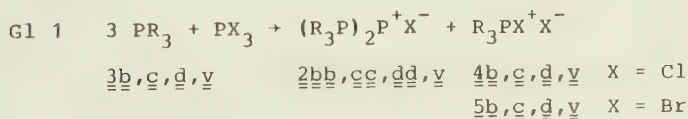
Die Reaktionen der Alkyl- und Arylphosphane mit Phosphortrihalogeniden (s. Kap. 1.1) wurden nun mit Blickrichtung auf mögliche neue Produkte überprüft.

Versuchsübersicht $\text{PR}_3 + \text{PX}_3$

PR_3	PBu_3	PPhMe_2	PPhMe_2	PPh_3	dppe
mit PCl_3	1	2	3	4	5
mit PBr_3	6	7	8	9	10

Von den genannten Phosphanen wirkt PPh_3 auf PCl_3 nur langsam, auf PBr_3 sofort unter Bildung des aus früheren Umsetzungen bekannten (s. Kap. 1.1) orangen Niederschlags ein. Auch in der Reaktionslösung ist NMR-spektroskopisch kein Produkt der gedachten Art nachzuweisen.

In allen anderen Fällen setzen sich die Partner in kurzer Zeit vollständig um. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen zeigen die Umsetzungen nach Gl 1 an.



Sie zeigen neben den Signalen für 4 bzw. 5 (Tab.1) A_2B -Systeme, die eindeutig die Triphosphenium-Ionen 2bb, cc, dd, v belegen

(Tab.9, Kap. 3.3): die PP-Kopplungskonstanten von größer 400 Hz weisen auf direkte Phosphorbindungen hin, die A_2 -Signale liegen im Bereich des vierfachkoordinierten Phosphors, die Verschiebungen des B-Phosphors schließen sich eng an Verschiebungen bekannter Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors mit der Oxidationsstufe +1 an (vgl. Übersicht 4, Kap. 3.3); zudem findet man die identischen A_2B -Systeme bei den Umsetzungen eines Phosphans mit PCl_3 wie auch mit PBr_3 .

Aus diesen Lösungen fallen in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich schnell und in unterschiedlicher Menge die bereits erwähnten orangen Niederschläge aus. Kaum Niederschlag entsteht nur bei der Umsetzung von PBu_3 mit PCl_3 , kein Niederschlag bei den Umsetzungen von $dppe$ mit PCl_3 bzw. PBr_3 . Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung $dppe$ mit PBr_3 zeigt neben $\underline{2v}$ keine weiteren Signale; dennoch lassen sich Kristalle von $\underline{5v}$ (Br^-)₂ isolieren, die dann ^{31}P -NMR-Signale im Bromphosphonium-Bereich aufweisen.

Das Oxidationsprodukt $\underline{4c} Cl^-$ der Umsetzung $PPhMe_2$ mit PCl_3 ist in CH_2Cl_2 unlöslich, die Gesamtanalyse des anfallenden orangen Niederschlags läßt auf ein Gemisch von $\underline{4c} Cl^-$ und elementaren Phosphor schließen (Tab.5, Kap. 1.4). Die Isolierung des $\underline{2ccc} Cl^-$ gelingt wegen des anhaltenden Abscheidens von orangem Niederschlag nicht.

$\underline{2ccc} Br^-$ läßt sich dagegen nach Abtrennen des Oxidationsprodukts $\underline{5c} Br^-$, das als farbloser, unlöslicher Niederschlag in CH_2Cl_2 bei 0°C anfällt, und nach Eindampfen des Lösungsmittels i.V. als sehr

Tab.1: $\delta^{31}\text{P}$ von Chlor- und Bromphosphonium-Ionen 4 und 5 (von PR_3 zum Vergleich)

	R_3P	R_3PCl^+			R_3PBr^+		
		a)	b)	c)	d)	e)	a) c)
PBu_3	-32	+105	+102	+105			+91 +92
PPhMe_2	-46		+78	+79			+53
PPh_2Me	-28	+63	+70	+70			
PPh_3	-5		+66	+66		+67 ²³	+32 +33
PtBuPip_2	+116				+82		
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	+122		+53		+53	+50 ²⁴	
$\text{P}(\text{NEt})_3$	+119		+48 ^{f)}				
PPr_3	+117				+46		
$\text{P}(\text{OEt})_3$	+139		+3 ^{g)}				
dppe	-12	+74	+75	+74		+58	+59

Die Verschiebungen stammen aus den ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzungen der Phosphate
a) mit PCl_3 (V1,3,5) bzw. PBr_3 (V6,9,10), b) mit PCl_3 und AlCl_3 (V15-26), c) mit
 SO_2Cl_2 bzw. Br_2 , d) aus den Umsetzungen der Triphosphonium-Ionen Et_3P^+ , Et_3P^+ und Et_3P^+
mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ (V139-141); e) Literaturwerte; f) Wert aus der Umsetzung mit NaBPh_4
(V35); g) 4b liegt als $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ vor (s. Tab.7, Kap. 1.8).

viskoses hellgelbes Öl isolieren. Beim Wiederlösen in CH_2Cl_2 zersetzt es sich langsam in orangen Niederschlag, PPhMe_2 und Verbindungen unbekannter Identität.

1.3 Bildungsweg der Triphosphenium-halogenide

Durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf -75°C und gezielter Stöchiometrie lassen sich Zwischenstufen beobachten, die bei der Reaktion der Alkyl- und Arylphosphane mit PCl_3 bzw. PBr_3 durchlaufen werden.

PCl_3 und PBr_3 wurden bei -75°C in CH_2Cl_2 vorgelegt und je 1 bzw. 2 Moläquivalente PBu_3 oder PPhMe_2 zugetropft.

Versuchsübersicht

	PBu_3	PPhMe_2
PCl_3	11	12
PBr_3	13	14

Von den Reaktionslösungen wurden bei -75°C ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Die beobachteten Signale und Spinsysteme sind in Tab.27a des experimentellen Teils zusammengefaßt. Beim Aufwärmen dieser Proben auf Raumtemperatur schied sich außer bei den Proben mit PBu_3 und PCl_3 oranger Niederschlag ab (die Signale dieser Proben sind in Tab.27b, experimenteller Teil aufgelistet).

Tab.2: $\delta^{31}\text{P}$ und J_{PP} von Diphosphonium-Ionen

$\text{R}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{R}'_2$	X^-	$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$	$\delta^{31}\text{P}_\text{B}$	$J_{\text{PP}} [\text{Hz}]$	$\Delta\delta^{31}\text{P}^{\text{a)}$	Lit.
$\text{Et}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{Me}_2^+$	Cl^-	+34	-42		135	13
$\text{Pr}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{Me}_2^+$	Cl^-	+23	-48		141	13
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{Me}_2^+$	Cl^-	+21	-51		144	13
$\text{Oct}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{Me}_2^+$	Cl^-	+15	-26		119	13
$\text{Me}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{Ph}_2^+$	Cl^-	+18	-25		107	9
$\text{Me}_2\text{PhP}^+\text{P}^+\text{Ph}_2^+$	Cl^-	+4	-2		84	9
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{Ph}_2^+$	AlCl_4^-	+16	-12	341	94	26
$\text{ClPh}_2\text{P}^+\text{P}^+\text{Ph}_2^+$	AlCl_4^-	+73	0	392	82	V19
$\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P}^+\text{P}^+\text{Ph}_2^+$	AlCl_4^-	+52	-18	319	100	V20 ^b
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{Fc}_2^+$	AlCl_4^-	-35	-20	336		27
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{MeCl}^+$	Cl^-	+17	-15		206	13
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+\text{P}^+\text{NMe}_2\text{Cl}^+$	AlCl_4^-	+50	+118	352	48	28
$\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P}^+\text{P}^+\text{NMe}_2\text{Cl}^+$	AlCl_4^-	+39	+111	404	55	V20 ^b
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+\text{P}^+\text{P}^+(\text{NMe}_2)_2^+$	AlCl_4^-	+50	+86	331	36	28
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{PCl}_2^+$	Cl^-	+41	+67	452	152	V11
$\text{ClPh}_2\text{P}^+\text{P}^+\text{PCl}_2^+$	AlCl_4^-	+72	+133	404	86	V19
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{P}^+\text{PBr}_2^+$	Br^-	+32	+81	452	148	V13
$\text{Me}_2\text{PhP}^+\text{P}^+\text{PBr}_2^+$	Br^-	+21	+75	437	154	V14

a) Änderung der Verschiebung beim Ersatz des Halogens durch die Phosphonlogruppe zu hohem Feld

b) Identität unsicher

Tab.3a: $\delta^{31}\text{P}$ von $\text{PR}_3\text{-n-Cl}_n$ sowie in Klammern $\delta^{31}\text{P}$ von P des Restes R und $J_{\text{PP}}[\text{Hz}]$.

R	PRCl_2	PR_2Cl	PR_3	Lit.
Me	+191	+93	-61	25
Ph	+161	+82	-5	25
CN	+93	-33	-137	20
NMe_2	+166	+160	+123	17
NEt_2	+163	+154	+119	17
OEt	+177	+165	+139	18
OPh	+173	+157	+127	19
PH_2			-148 (-131, 179)	29
PHEtBu			-145 (-9, 226 ^a)	30
			-136 (-13, 188 ^b)	30
PPh_2			-57 (-22, 203)	31
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$	+239 (-103, 375)	+142 (-133, 375)		32
$\text{PO}(\text{OEt})_2$			-86 (+23, 157)	33
$\text{PO}(\text{OPr})_2$			-76 (+21, 157)	34
$\text{PO}(\text{OBu})_2$			-85 (+22, 156)	34
$\text{PO}(\text{OiBu})_2$			-85 (+22, 165)	34

PBu ₃	+67 (+41, 452)	-70 (+49, 450)	V11
PPhMe ₂		-73 (+34, 414)	V12
PPh ₂ Cl	+133 (+72, 404)		26

Tab.3b: $\delta^{31}\text{P}$ von $\text{PR}_3\text{-Br}_n$ sowie in Klammern $\delta^{31}\text{P}$ von P des Restes R und J_{PP} [Hz].

R	PRBr ₂	PR ₂ Br	PR ₃	Lit.
Me	+184	+88	-61	25
Ph	+153	+73	-5	25
CN	+62	-64	-137	20
PtBuBr	+163 (+127, 235)	+63 (+111, 247)	-59 (+127, 399)	31
PBu ₃	+81 (+32, 452)			V13
PPhMe ₂	+75 (+21, 437)			V14

1
-15
1

a) RRR-, b) SSS-Isomeres (die RRS- und RSS-Isomeren sind nicht mit aufgenommen).

Tab.4: $\xi^{\text{A}}\text{P}$ und $J_{\text{PP}}[\text{Hz}]$ in Tetraphosphanen und Tetraphosphandilium-Ionen

	J_{PP}					Lit.
	$\xi^{\text{A}}\text{P}$	$\xi^{\text{B}}\text{P}$	AA'	AB	AB'	BB'
$\text{R}_2, \text{P}_A^+ - \text{P}_B - \text{PR}_{2,3}^{0,2+}$						
meso $\text{H}_2\text{P-PH-PH-PH}_2$	-138	-163	-168	-164	+24	-3
d,l $\text{H}_2\text{P-PH-PH-PH}_2$	-145	-173	-181	-168	+26	+7
$\text{H}\bar{\text{t}}\text{BuP-PtBu-PtBu-PtBuH}$	-50	-30	+22	-219	-7	-342
Isomeres	-57	-26	+192	-211	+26	-251
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P-PtBu-PtBu-P}(\text{SiMe}_3)_2$	-182	+5	+136	-436	-7	-325
$\text{LiPhP-PPh-PPh-PPhLi}^{\text{a)}$	-83	-9	+8	-281	+128	-151
$\text{NaPhP-PPh-PPh-PPhNa}^{\text{d)}$	-91	-27	+311	-323	-12	-310
$\text{KPhP-PPh-PPh-PPhK}^{\text{b)}$	-70	-21	+83	-323	+31	-302
c)	-71	-24	+167	-338	-2	-315
$\text{Me}_3\text{SiPhP-PPh-PPh-PPhSiMe}_3$	-88	-28	+13	-140	+128	-170
Isomeres	-105	-38	+10	-127	+99	-259
$\text{Ph}_3\text{P-PPh-PPh-PPh}_3^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2$	+29	-31	-38	-330	+29	-152
$\text{Bu}_3\text{P-PCl-PCl-PBu}_3^{2+}(\text{Cl}^-)_2$	+46	-21	+31	-404	+60	-218
$\text{Bu}_3\text{P-PBr-PBr-PBu}_3^{2+}(\text{Br}^-)_2$	+39	-5	+32	-398	+45	-215

a) bei -83°C , b) bei $+30^\circ\text{C}$, c) bei -50°C , d) bei -59.5°C

Bei tiefen Temperaturen zeigen drei Proben (mit Ausnahme von PPhMe_2 und PCl_3) mit dem PR_3/PCl_3 -Verhältnis 1 : 1 ein AB-System mit der größten Intensität: die A-Signale liegen bei $\delta = +20$ bis $+40$, die B-Signale bei $+65$ bis $+85$ und J_{PP} bei 450 Hz. Nur in den Proben der PCl_3 -Umsetzungen mit dem Molverhältnis 2 : 1 besitzen die größte Intensität je ein A_2B -System mit A bei $\delta = +30$ bis $+50$ und B bei $\delta = -70$ und J_{PP} bei >400 Hz (in den PBr_3 -Umsetzungen ist bereits 2bb bzw. 2cc das Hauptprodukt).

Den AB-Systemen können die Diphosphonium-Ionen 6 ($\text{X} = \text{Cl}$) und 7 ($\text{X} = \text{Br}$) zugeordnet werden, s. Übersicht 3. Der Vergleich mit den in Tab.2 aufgeführten Werten bekannter Diphosphonium-Ionen ergibt, daß zum einen die Verschiebungen im richtigen Bereich liegen, zum anderen die Änderung der Verschiebung mit dem Ersatz von Br, Cl durch eine Phosphoniogruppe die gleiche Größenordnung besitzt.

Aufgrund des zweiten Arguments kann man den A_2B -Systemen die Triphosphandium-Ionen 8 ($\text{X} = \text{Cl}$) zuordnen. (Vergleiche systematische Zusammenstellung mit weiteren in dieser Arbeit dargestellten Triphosphandium-Ionen in Tab.19, Kap. 5.4).

$\delta^{31}\text{P}$ des halogentragenden Phosphors ändert sich damit in größerem Umfang als beim Ersatz eines Halogens durch andere organische Reste (Tab.3), jedoch im ähnlichem Maß wie beim Ersatz eines Halogens durch Cyan, dem mit der Phosphoniogruppe in diesem Zusammenhang am besten vergleichbaren Rest.

Mit diesen Zuordnungen bietet sich der in Übersicht 3 skizzierte Reaktionsweg von PR_3 und PX_3 zu den Triphosphenium-Ionen an. Im

Übersicht 3: Zwischenstufen bei der Reduktion von PX_3 mit Phosphanen zum Triphosphenium-Ion; zum Vergleich die Zwischenstufen bei der Reduktion von CCl_4 zu Carbo-diphosphanen.



ersten Reaktionsschritt substituiert ein Phosphan ein Halogenid des PX_3 , es entstehen die Diphosphonium-Ionen 6 bzw. 7. Im zweiten Schritt findet nochmals Substitution zu den Triphosphandium-Ionen 8 bzw. 9 ($X = Br$) statt. 9 wird zwar nicht beobachtet, wird aber in Analogie zu 8 für wahrscheinlich erachtet. Nach dieser zweimaligen Substitution hat sich die Polarität der verbleibenden PX -Bindung soweit geändert, daß ein weiteres Phosphan aus 8 ein Cl^+ bzw. aus 9 ein Br^+ abtrennt und mit diesem Reduktionsschritt zu Triphosphenium-Ionen führt.

Die Reaktionsfolge schließt sich damit derjenigen der reduktiven Darstellung der Carbodiphosphanen an^{38,39}, Übersicht 3; die Zwischenstufen 13 und 14 sind jedoch soweit stabil, daß sie isoliert werden können. Die Substitution des dritten, verbleibenden Halogenids in 8 durch Phosphan zum Tetraphosphandrium-Ion 10 wird nicht beobachtet. Mit den Resten PR_2 ^{29,30,31} und $PO(OR)_2$ ^{6,33,34} sind jedoch Vertreter für diese "Sternverbindungen" bekannt. Diese Sternverbindungen sind in Tab.4 mit erfaßt, weil vorallem die Vertreter mit Phosphiten die direkten Vorstufen der Bisphosphitophosphide sind⁶.

Der Reaktionsweg über die auch diskutierbaren Zwischenstufen 11, 12 scheidet aus. Würde dieser Weg beschritten, müßten in den ³¹P-NMR-Spektren neben AB-Systemen in gleichen Maßen die Signale der Oxidationsprodukte 4 bzw. 5 sichtbar sein. Dies ist nicht der Fall.

In einigen ³¹P-NMR-Spektren (vgl. Tab.27a) beobachtet man zusätzlich AA'BB'-Systeme. Die Kopplungskonstanten dieser Systeme deuten auf eine Phosphor-Viererkette hin, (vgl. Tab.4). Die Ver-

Tab.5: Analysenwerte oranger Niederschläge

Umsetzung	C	H	Br	Cl	P	für	Zusammensetzung
PBu ₃ + PCl ₃ (Lit.8)	Ber. 14.9 Gef. 14.7	2.8 3.1		2.6 2.4	79.8 80.4	C ₁₂ H ₂₇ Cl _{0.7} P _{2.5} (970.5)	(R ₃ P)P ₂ Cl (R ₃ P)P ₈₂ Cl _{0.2}
PBu ₃ + PCl ₃ (Lit.8)	Ber. 5.2 Gef. 5.2	1.0 1.2		0.3 0.5	93.5 88.9	C ₁₂ H ₂₇ Cl _{0.2} P ₈₃ (2749.3)	(R ₃ P)P ₈₂ Cl _{0.2}
PPhMe ₂ + PCl ₃ (V2)	Ber. 42.8 Gef. 42.9	4.9 5.1		31.6 30.5	20.7 20.9	C ₈ H ₁₁ Cl ₂ P _{1.5} (224.6)	(R ₃ P)P _{0.5} Cl ₂
PPh ₃ + PCl ₃ (V4)	Ber. 11.7 Gef. 11.8	0.8 2.5				C ₁₈ H ₁₅ Cl ₂ P ₅₀ (1850.9)	(R ₃ P)P ₄₉ Cl ₂
PPhMe ₂ + PBr ₃ (V7a)	Ber. 30.8 Gef. 32.2	3.6 4.0	51.3 46.7		14.9 16.5	C ₈ H ₁₁ Br ₂ P _{1.5} (313.5)	(R ₃ P)P _{0.5} Br ₂
Zerfall von (MePh ₂ P) ₂ P ⁺ Br ⁻ (V7c)	Ber. 32.5 Gef. 32.1	3.8 4.0	32.4 29.4		31.4 30.3	C ₈ H ₁₁ Br _{1.2} P ₃ (296.0)	(R ₃ P)P ₂ Br (R ₃ P)P _{3.5} Cl ⁺ AlCl ₄ ⁻
Zerfall von (Ph ₃ P) ₂ P ⁺ AlCl ₄ ⁻ (V90)	Ber. 34.5 Gef. 37.7	2.4 5.7				C ₁₈ H ₁₅ AlCl ₅ P _{4.5} (575.0)	

es zu dessen weiteren Reduktion durch das Phosphan. Dieser Zerfall von $\underline{2}$ wird pauschal durch Gl 5 beschrieben.



Tatsächlich wird aber nicht die Oxidationsstufe 0 erreicht; die Zusammensetzung (Tab.5) der ausfallenden orangefarbenen Niederschlägen entspricht formal einer in weiten Grenzen variierbaren Kombination von P_n und R_3PX_2 . Meist verhält sich der Gehalt an PR_3 und X wie 1 : 2 und legt dann die Formel $\text{R}_3\text{P}^+-\text{PX}-(\text{P}^<)_{\text{m}}\text{X}^-$ nahe. Untergeordnet beträgt das Verhältnis 1 : 1 und führt so zur Formel $\text{R}_3\text{P}^+-(\text{P}^<)_{\text{m}}\text{X}^-$.

Gl 5 unterstreicht, daß für die Zerfallsreaktion der Triphosphenium-Ionen Halogenid verfügbar sein muß. Durch Herabsetzen dieser Verfügbarkeit, etwa durch Halogenidakzeptoren, sollte daher die Beständigkeit der Triphosphenium-Ionen gegen weitere Reduktion ansteigen.

1.5 Reduktion von PCl_3 mit Alkyl- und Arylphosphanen und einem Chloridakzeptor

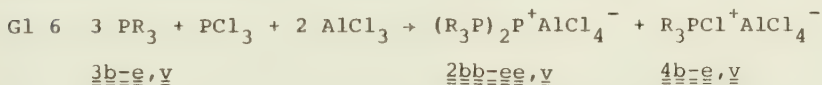
Die Vermutung, daß Triphosphenium-Ionen durch Halogenidakzeptoren stabilisiert werden könnten, veranlaßte, den Umsetzungen der in Kap. 1.2 eingesetzten Phosphane mit PCl_3 nun die Lewisäuren AlCl_3 , TaCl_5 oder SnCl_4 zuzufügen. Es wurden dabei soviel Moläquivalente des Akzeptors eingesetzt, um sämtliches Chlorid (das des Triphos-

phenium-Ions 2 und des Chlorphosphonium-Ions 4) zu erfassen.

Versuchsübersicht $PR_3 + PCl_3 + ECl_n$

	PBu ₃	PPhMe ₂	PPh ₂ Me	PPh ₃	dppe
AlCl ₃	15	16	17	18	29
TaCl ₅				30	
SnCl ₄			31	32	33

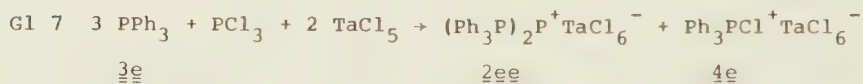
Die Umsetzungen mit AlCl₃ als Akzeptor führen bei 0°C zu klaren Lösungen, deren ³¹P-NMR-Spektren (diesmal auch von PPh₃) die vollständige Reaktion nach Gl 6 anzeigen; δ³¹P in Tab.1 und Tab.9.



Aus keiner dieser Reaktionslösungen fällt bei einer Aufbewahrungstemp. von 0°C oranger Niederschlag aus, wohl aber bei Raumtemp. bei den Umsetzungen der Phosphane PPhMe₂ und PPh₂Me; im Vergleich zu den analogen Umsetzungen ohne AlCl₃ jedoch in geringer Menge.

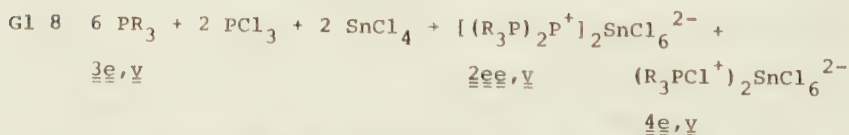
Engt man die Reaktionslösung der PPh₃-Umsetzung langsam ein und bewahrt die Lösung bei 0°C auf, kann man 2ee kristallin als 2ee AlCl₄⁻ · 1/2 CH₂Cl₂ isolieren (Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse in Kap. 3.5). Die kristalline Abtrennung des jeweiligen Triphosphenium-tetrachloroaluminats mißlingt bei den übrigen AlCl₃-Umsetzungen.

Bei der Umsetzung von PPh_3 mit PCl_3 und TaCl_5 fällt orange-farbener Niederschlag von $\text{Ph}_3\text{PTaCl}_5$ aus. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt trotzdem die erfolgte Redoxreaktion nach Gl 7 an.



Hier isoliert man $\underline{\underline{2ee}}$ ebenfalls in einem kristallinen Produkt, diesmal als Hexachlorotantalat.

Der dritte untersuchte Halogenidakzeptor, SnCl_4 , bewirkt bei den Umsetzungen mit PPh_3 und dppe lt. ^{31}P -NMR-Spektren ebenfalls die Redoxreaktion nach Gl 8, nicht jedoch bei der Umsetzung mit PPh_2Me . Bei dieser entsteht vielmehr weißer Niederschlag, der vermutlich der Bisphosphan-Komplex $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{SnCl}_4$ ist.



Die Isolierung des Hexachlorostannats von $\underline{\underline{2ee}}$ mißlingt, da aus der Reaktionslösung selbst bei einer Aufbewahrungstemp. von -20°C oranger Niederschlag ausfällt. Dagegen kann man $\underline{\underline{2v}}$ kristallin als $(\underline{\underline{2v}})_2\text{SnCl}_6^{2-} \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ aus der Reaktionslösung isolieren.

Der Einfluß des Akzeptors AlCl_3 auf die Stabilität von $\underline{\underline{2ee}}$ wurde zusätzlich in Versuch 90 überprüft: löst man Kristalle von $\underline{\underline{2ee}} \text{ AlCl}_4^-$ in CH_2Cl_2 , so zerfällt $\underline{\underline{2ee}}$ bei 25°C innerhalb 2d in PPh_3 , Ph_3PCl^+ und in "Phosphorsubchlorid" der mutmaßlichen Zu-

sammensetzung $R_3PP_mCl^+AlCl_4^-$ mit $m = 3.5$, s. Tab.5 in Kap. 1.4. Fügt man der Lösung von $\underline{\underline{P}} AlCl_4^-$ ein Moläquivalent eines löslichen Chlorids ($Ph_3PCH_2Ph^+Cl^-$) zu, ist $\underline{\underline{P}}$ innerhalb 15 min zerfallen; fügt man dagegen ein Viertel Moläquivalent $AlCl_3$ zu, so ist $\underline{\underline{P}}$ innerhalb des Beobachtungszeitraumes (30 d) beständig.

Die Halogenidakzeptoren, vor allem $AlCl_3$, erfüllen demnach die in sie gesetzte Erwartung, Triphosphenium-Ionen zu stabilisieren. Über diesen allgemeinen Stabilisierungseffekt hinaus ermöglichen die zugesetzten Halogenidakzeptoren die Isolierung der Triphosphenium-Ionen $\underline{\underline{P}}$ und $\underline{\underline{V}}$, da durch die Bildung der entsprechenden anionischen Chlorokomplexe die Kristallisation mit den Triphosphenium-Ionen erleichtert ist.

1.6 Durch den Chloridakzeptor verursachte Begleitreaktionen

Bei der vorstehend beschriebenen Darstellung der Triphosphenium-Ionen soll das gleichzeitige Einwirken der Lewis-Base PR_3 und der Lewis-Säure ECl_n eine vollständige Dissoziation von PCl bewirken, indem die Base mit P^+ , die Säure mit Cl^- kombiniert. Base und Säure, also PR_3 und ECl_n , bilden jedoch schon miteinander Addukte. Für $AlCl_3$ (untersuchte Phosphan-Addukte s. Tab.6) liegen die entscheidenden Gleichgewichte

$$PR_3 + AlCl_4^- \rightleftharpoons R_3PAlCl_3 + Cl^-$$

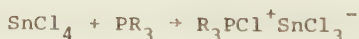
aber auf der linken Seite.

Für $TaCl_5$ liegt das Gleichgewicht



zwar noch hinreichend auf der linken Seite, das wenige vorhandene $\text{Ph}_3\text{PTaCl}_5$ behindert wegen seiner geringen Löslichkeit⁴⁰ die Isolierung des Salzes $\underline{\underline{\text{TaCl}_6^-}}$.

SnCl_4 bildet mit Phosphanen schwerlösliche Addukte⁴¹. Die Konkurrenz der Basen PR_3 und Cl^- um SnCl_4 fällt insgesamt weniger ausgeprägt zugunsten von Cl^- aus. SnCl_4 stabilisiert die Triphosphenium Ionen damit weniger gut als AlCl_3 . Im Falle der PPh_2Me -Umsetzung verhindert SnCl_4 aufgrund der Adduktbildung sogar die Redoxreaktion zu $\underline{\underline{\text{PPh}_3}}$. SnCl_4 kann durch einige Phosphane (PPh_3 ⁴² und tBu_3P ⁴³) auch nach



reduziert werden. In den hier untersuchten Umsetzungen mit PPh_3 und dppe wird PCl_3 bevorzugt reduziert.

Bei diesem Vergleich der drei Lewissäuren erweist sich AlCl_3 als die zweckdienlichste, obwohl sie zu einem Schönheitsfehler bei diesen Umsetzungen führt: durch Bildung von Phosphoniumtetrachloroaluminaten $\text{R}_3\text{PH}^+\text{AlCl}_4^-$ werden PR_3 und AlCl_3 der angestrebten Reaktion entzogen (³¹P-NMR-Daten in Tab.6). Dieser Protonierung der Phosphane begegnet man immer dann, wenn AlCl_3 zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von Phosphanen zugegeben wird.

Aus der Literatur gewinnt man keine möglich Erklärung für diese Protonierung der Phosphane mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Aufgrund von Messungen der Leitfähigkeit im System $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ schlagen die Autoren⁴⁴ eine geringfügige Dissoziation des AlCl_3 in AlCl_2^+ und AlCl_4^- vor. $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wird als mildes und selektives Oxidationsmittel eingesetzt⁴⁵, über die dabei entstehenden Reduktionsprodukte ist

jedoch noch nichts bekannt. An Reaktionen von Phosphan mit CH_2Cl_2 wurde bislang nur berichtet, daß PPh_3 nicht mit CH_2Cl_2 reagiert und PMe_3 in einer langsamen Reaktion ein Chlorid in CH_2Cl_2 substituiert⁴⁶.

Eine solche Substitution durch ein Phosphan wurde bei keiner Umsetzung in dieser Arbeit beobachtet, wohl aber bei den später zu besprechenden Umsetzungen der Triphosphenium-Ionen mit CH_2Cl_2 (Kap. 5.2).

Das Auftreten von HCl könnte man nun damit zu erklären versuchen, daß PR_3 , unterstützt durch die polarisierende Wirkung des AlCl_3 auf die CCl -Bindung, HCl aus CH_2Cl_2 eliminiert. Andererseits ist AlCl_3 so hygroskopisch, daß der kurzzeitige Luftkontakt beim experimentellen Arbeiten ausreicht, um aus

Tab.6: $\delta^{31}\text{P}$ von Phosphan- AlCl_3 -Addukten und Phosphonium-Ionen

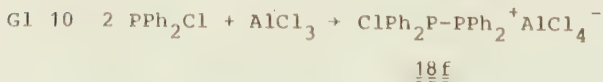
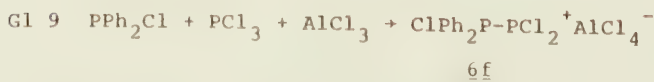
	$\delta^{31}\text{P}$ R_3PAlCl_3	$\delta^{31}\text{P}$ $(\text{R}_3\text{P})_2\text{AlCl}_3$	$\delta^{31}\text{P}$ R_3PH^{+*}	$\text{J}_{\text{PH}}[\text{Hz}]^*$
PMe_3	-42 ⁴⁸	-25 ⁴⁸		
PBu_3			+12 (+14)	457 (469)
PPhMe_2	-40 ⁴⁸	-47 ⁴⁸	+1 (-1)	500 (496)
PPh_2Me			(+ 2)	(495)
PPh_3			+8 (+7)	506 (506)
PPh_2Cl	+68 ⁴⁹	+41 ⁴⁹	+46 (+41)	561 (587)
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	+26 ⁵⁰		(+43)	(623)
dppe	-14 ⁵¹	-12 ⁵¹	(+107)	(504)

* Literaturwerte⁴⁷, in Klammern eigene Messungen

aus AlCl_3 durch Hydrolyse HCl freizusetzen und so in die Reaktionslösung einzuschleppen. Im Letzteren findet sich sicher die Hauptursache für die Protonierung der Phosphane, für die alternative Freisetzung von HCl aus CH_2Cl_2 sprechen jedoch Ergebnisse aus der Umsetzung von 2v mit CH_2Cl_2 und AlCl_3 (Kap. 5.2).

1.7 Reaktion von Diphenylchlorphosphan mit PCl_3 und AlCl_3

PPh_2Cl und PCl_3 reagieren nicht miteinander. In Versuch 19 wurde nun untersucht, ob sich PPh_2Cl mit PCl_3 und zusätzlichem AlCl_3 in gleicher Weise wie die bereits besprochenen Phosphanen umsetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung zeigt jedoch nicht A_2B -Signale für ein Triphosphenium-Ion, sondern neben dem Signal für ClPh_2P^+ (Tab.6) die AB-Signale (Tab.2, Kap. 1.3) der Diphosphonium-Ionen 6f und 18f, und damit einen Reaktionsverlauf nach Gl 9 und 10.



Daß die Zuordnung der AB-Signale für 6f und 18f sehr wahrscheinlich ist, zeigt der Vergleich mit den Verschiebungen anderer Diphosphonium-Ionen (Tab.2, Kap. 1.3). Daneben spricht speziell für die Zuordnung der PCl_2 -Gruppe die Beobachtung, daß dieses

Signal im protonengekoppelten ^{31}P -NMR keine PH-Kopplungen besitzt. PPh_2Cl substituiert demnach unter der Mithilfe von AlCl_3 ein Chlorid entweder in weiterem PPh_2Cl oder in PCl_3 und vollzieht bei dieser Substitution den ersten Schritt in Richtung Triphosphenium-Ion (vgl. Übersicht 3, Kap. 1.3), nicht mehr jedoch die weiteren Schritte.

1.8 Reduktion von PCl_3 mit Alkoxy- und Aminophosphanen und AlCl_3

Die Oxyphosphate $\text{P}(\text{OEt})_3$ ¹⁸ und $\text{P}(\text{OPh})_3$ ¹⁹ wie auch das Aminophosphan $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ¹⁷ tauschen gewöhnlich mit PCl_3 die Substituenten aus (vgl. Kap. 1.1). Kann auch hier wie etwa bei der Umsetzung von PPh_3 mit PCl_3 (vgl. Kap. 1.5) die Zugabe von AlCl_3 die Reduktion des PCl_3 bewirken?

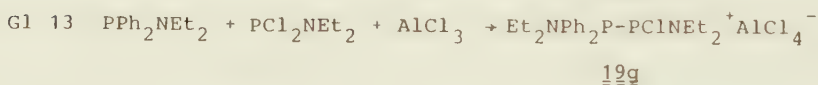
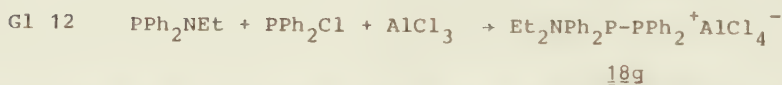
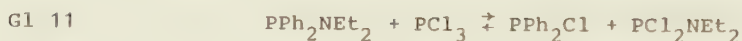
Um diese Frage zu klären, wurden die in der Versuchsübersicht erwähnten Phosphate mit PCl_3 und AlCl_3 im erforderlichen Verhältnis 3 : 1 : 2 umgesetzt.

Versuchsübersicht $\text{PPh}_n\text{Y}_{3-n} + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3 \quad \text{Y} = \text{NR}_2, \text{OR}$

PPh_2NEt_2	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$	$\text{P}(\text{OPh})_3$
20	21 - 26	27	28

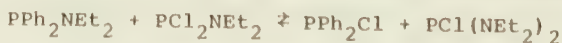
Mit allen diesen Phosphanen entstehen klare Reaktionslösungen. Die Reaktionslösung der Umsetzung mit PPh_2NEt_2 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum die AB-Systeme für die Diphosphonium-Ionen 18g und 19g

(Tab.2, Kap. 1.3), für deren Entstehung sich die Gleichungen 11 - 13 anbieten.



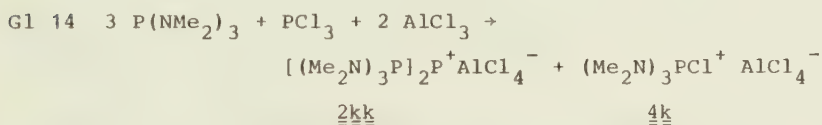
Die AB-Systeme wurden den vorgeschlagenen Diphosphonium-Ionen zugeschrieben, da beide AB-Systeme je ein Signal mit sehr ähnlicher Verschiebung besitzen (für den Phosphoniophosphor P_A) und sich die Verschiebung des jeweils zweiten Signal den Verschiebungen entsprechender Gruppen bekannter Diphosphonium-Ionen anschließt (s. Tab.2, Kap. 1.3).

AlCl_3 verhindert demnach bei der Umsetzung dieses Phosphans PPh_2NEt_2 mit PCl_3 nicht die Einstellung des Gleichgewichts 11 zugunsten der Redoxreaktion entsprechend Gl 6, Kap. 1.5. Es beeinflusst aber die Lage des Austauschgleichgewichts



zugunsten der linken Seite, indem es mit der alternativen Reaktionsmöglichkeit nach Gl 13 die Bildung ionischer Produkte begünstigt. Die Verwendung von NaBPh_4 anstelle von AlCl_3 zeigt diesen Einfluß bei der Reaktion von PPh_2NEt_2 mit PCl_3 nicht (vgl. Kap. 1.9).

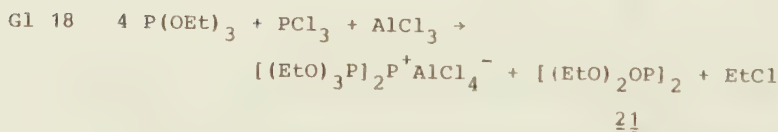
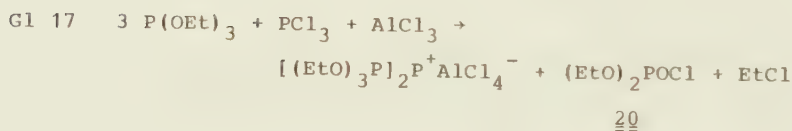
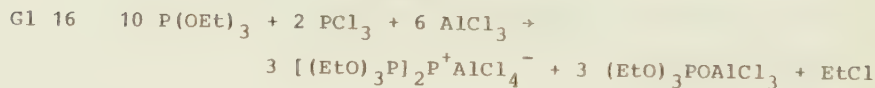
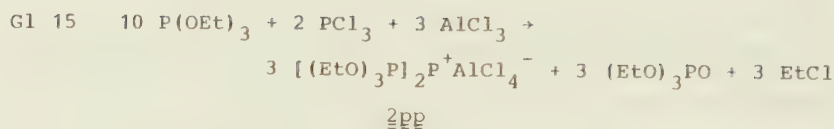
Bei Umsetzungen von $P(NMe_2)_3$ mit PCl_3 ermöglicht dagegen $AlCl_3$ die Redoxreaktion zum Triphosphenium-Ion 2kk und zum Chlorphosphonium-Ion 4k Gl 14. Da diese drei Komponenten je nach Stöchiometrie und der experimentellen Vorgehensweise mehrere Reaktionen eingehen können, wird dieses System in dem eigenen Kapitel 6.1 ausführlich besprochen.



Bei der Umsetzung von $P(OPh)_3$ mit PCl_3 bewirkt $AlCl_3$ keine andere Reaktion, $P(OPh)_3$ und PCl_3 kommutieren¹⁹ ausschließlich miteinander.

Bei der Umsetzung von $P(OEt)_3$ mit PCl_3 dagegen verursacht $AlCl_3$, daß neben der Kommutierungsreaktion¹⁸ auch Redoxreaktion zum Hexaethoxytriphosphenium-Ion und zum Triethoxyphosphat bzw. dessen $AlCl_3$ -Addukt nach Gl 15 und 16 stattfindet. Im untergeordneten Maß (zu ca. 1/10) entstehen die Oxidationsprodukte 20 nach Gl 17 und 21 nach Gl 18.

2pp wird anhand seiner ^{31}P -NMR-Daten (Tab.9, Kap. 3.3), die Oxidationsprodukte anhand ihrer ^{31}P -NMR-Verschiebung identifiziert (Tab.7). Diese Oxidationsprodukte können allgemein bei der Chlorierung von Alkoxyphosphanen entstehen⁵², und PCl_3 kommt bei der hier betrachteten Umsetzung die Bedeutung als Chlorlieferant zu.



Tab.7: ^{31}P -Verschiebungen der Oxidationsprodukte bei der Redoxreaktion von P(OEt)_3 mit PCl_3 und a) mit AlCl_3 (V27), b) mit NaBPh_4 (V37)

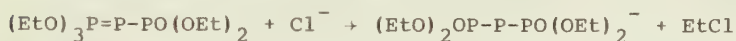
Oxidationspr.	a)	b)	Lit.-wert
$(\text{EtO})_3\text{PO}$	-2	-2	-1 ⁵²
$(\text{EtO})_2\text{P(O)Cl}$	+4	+3	+3 ⁵²
$[(\text{EtO})_2\text{P(O)}]_2$	+6		+8 ⁵³
$[(\text{EtO})_2\text{P(O)}]_2\text{O}$		-12	-13 ⁵³
$(\text{EtO})_3\text{POAlCl}_3$	+47		+48*

* aus Umsetzungen von $(\text{EtO})_3\text{PO}$ mit AlCl_3

Das Triphosphenium-Ion $\underline{\underline{2pp}}$ ist gegen Ethylchlorid-Abspaltung nach



beständig. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt kein dafür zutreffendes ABC-Spinsystem⁵⁴ oder gar das A_2B -Spinsystem des Diphosphitophosphids⁶, das durch EtCl-Abspaltung auch am zweiten Phosphanliganden nach



entstünde.

AlCl_3 erfüllt aufgrund dieser Ergebnisse prinzipiell die Erwartung, die Kommutierungs-Reaktion zwischen Alkoxy- bzw. Amino-phosphan zugunsten der Redoxreaktion zu P(III)- und P(V)-Verbindungen umzustimmen, für die präparative Gewinnung dieser Triphosphenium-Ionen sind andere Wege (bei $\underline{\underline{2kk}}$ die Verwendung von NaBPh_4 anstelle von AlCl_3 , s. Kap. 1.9, oder der Phosphanaustausch in $\underline{\underline{2ee}}$, s. Kap. 2.1) besser geeignet.

1.9 Reduktion von PCl_3 mit Phosphanen und NaBPh_4

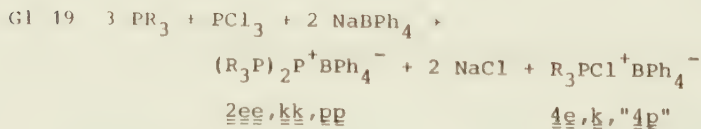
Lewis-Säuren unterstützen erfolgreich die Darstellung und Isolierbarkeit von Triphosphenium-Ionen. Dies könnte auch mit einem Alkaliion gelingen, dessen Chlorid in organischen Solventien unlöslich ist und das somit die Chloridkonzentration senkt. Störende Begleitreaktionen sind nicht zu erwarten, da die Alkali-Ionen nur in sehr speziellen Fällen Komplexe mit Phosphanen (Na^+ mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ⁵⁵) bilden.

Als Alkalisalz ist ausschließlich NaBPh_4 geeignet, da nur dieses ausreichende Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln - THF, Monoglyme, CH_2Cl_2 (wenn zur Komplexbildung des Na^+ 18-Krone-6 zugefügt wird) - besitzt. Seine Brauchbarkeit für die Reduktion des PCl_3 durch Phosphan wurde an ausgewählten Beispielen getestet.

Versuchsübersicht $\text{PPh}_n\text{Y}_{3-n} + \text{PCl}_3 + \text{NaBPh}_4 \quad \text{Y} = \text{NR}_2, \text{OR}$

PPh_3	PPh_2NEt_2	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$
34	35	36	37

Tatsächlich begünstigt NaBPh_4 (mit Ausnahme bei PPh_2NEt_2) die Reduktion des PCl_3 zu Triphosphenium-Ionen, Gl 19, wie die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen. Zugleich fällt weißer Niederschlag in unterschiedlichen Mengen an, der bei der PPh_3 -Umsetzung neben NaCl aus unbekannten Produkten und bei der $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ -Umsetzung neben NaCl aus $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}^+\text{BPh}_4^-$ besteht.



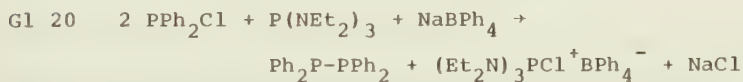
Die Umsetzung mit PPh_3 zu $\underline{\underline{\text{2ee}}}$ ist unvollständig, $\underline{\underline{\text{2ee}}}$ zerfällt zudem lt. ^{31}P -NMR-Spektrum in mehrere unbekannte Produkte, so daß die Darstellungsmethode mit NaBPh_4 nicht an die mit AlCl_3 heranreicht.

Bei der Umsetzung mit PPh_2NEt_2 kann man in der Reaktionslösung anhand ihrer ^{31}P -Verschiebungen die Chloraminophosphate

PCl_2Net_2 und $\text{PCl}(\text{Net}_2)_2$ (s. Tab. 3, Kap. 1.3), $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PCl}^+$ (s. Tab. 1, Kap. 1.2), Tetraphenyldiphosphan²⁵ und PPh_2Cl ²⁵ identifizieren. Anders als bei der Verwendung von AlCl_3 werden mit NaBPh_4 nicht ionische Produkte begünstigt, sondern der Chlor/Amin austausch kann hier neben den bereits in Kap. 1.8 formulierten Gleichgewichten zusätzlich nach

$$3 \text{ PPh}_2\text{Net}_2 + \text{PCl}_3 \rightleftharpoons 3 \text{ PPh}_2\text{Cl} + \text{P}(\text{Net}_2)_3$$

auch zum Triaminophosphan führen, das dann PPh_2Cl zum Tetraphenylbiphosphan reduziert, Gl 20.

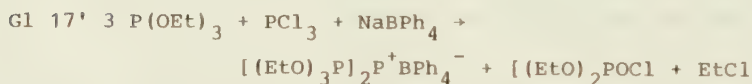
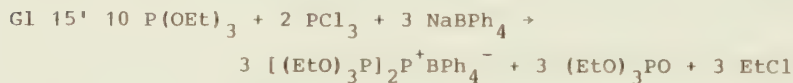
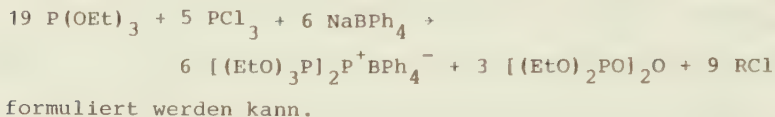


Auch diese Reduktion wird vermutlich durch das ausfallende NaCl gefördert.

Bei der Umsetzung mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ als Phosphan kann man $\underline{\underline{\text{2kk}}}$ BPh_4^- als farbloses Pulver rein isolieren. Deswegen und auch wegen des vollständigen Verlaufs nach Gl 19 ist sie für die Darstellung eines $\underline{\underline{\text{2kk}}}$ -Salzes eine elegante Methode und wesentlich besser geeignet als die Umsetzung mit AlCl_3 anstelle von NaBPh_4 (vgl. Kap. 6.1).

Die Umsetzung von $\text{P}(\text{OEt})_3$ mit PCl_3 und NaBPh_4 führt wie die korrespondierende Umsetzung mit AlCl_3 neben der Kommutierungsreaktion zu Redoxreaktionen 15' und 17', die den Gleichungen 15 und 17 entsprechen. Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums der Reaktionslösung identifiziert man neben mehreren unbekannten Produkten

$[(\text{EtO})_2\text{PO}]_2\text{O}$ (s. Tab.7, Kap. 1.8), dessen Entstehung gemäß



Aufgrund dieser Ergebnisse fördert NaBPh_4 prinzipiell wie AlCl_3 die Reduktion des PCl_3 durch Phosphan. Eine besondere Bedeutung kommt der Darstellung von $[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^-$ zu, da bei Weiterreaktionen von $[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{P}^+$, z.B. Substitution der neutralen Phosphanliganden durch anionische Liganden, BPh_4^- im Gegensatz zu AlCl_4^- keine unerwünschten Begleitreaktionen verursacht (s. Kap. 4.4).

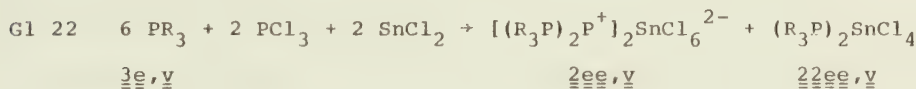
1.10 Reduktion von PCl_3 mit SnCl_2 und Phosphan

Präparativ wertvoll wäre eine Reaktion, nach der ein Triphosphenium-Salz als einziges Produkt entsteht. Das ist möglich, wenn die Reduktion von einer Komponente übernommen wird, die bei ihrer Oxidation den nötigen Halogenid-Akzeptor liefert. Aluminium erfüllt diese Forderung auf dem Papier, Gl 21.

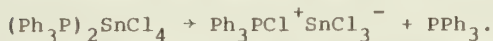


Die Umsetzungen mit PPh_3 (V38) und dppe (V39) ergeben jedoch, daß Aluminium unter den gegebenen Versuchsbedingungen (bei 25 - 40°C) nicht an der Redoxreaktion beteiligt ist. PPh_3 reduziert wegen des Unterschlusses an AlCl_3 PCl_3 zu orangem Niederschlag (vgl. Kap. 1.3 und 1.5).

Zinn(II)-Verbindungen wie Zinndiamid⁹ oder 18-Krone-6 $\text{K}^+\text{SnCl}_3^-$ (V40) reduzieren PCl_3 zu Phosphorsubchlorid; SnCl_2 selbst wirkt nicht ein. Führt man die Reduktion von PCl_3 mit PPh_3 (V41) oder dppe (V42) in Gegenwart von SnCl_2 aus, so bleiben die Reaktionslösungen klar (bei der PPh_3 -Umsetzung setzt nach wenigen Stunden die Abscheidung orangen Niederschlags ein). Aus den ^{31}P -NMR-Spektren entnimmt man, daß die Reduktion vollständig nach Gl 22 abläuft.



22ee unterliegt der in Kap. 1.6 erwähnten Redoxreaktion⁴²



$(\text{2ee})_2\text{SnCl}_6^{2-}$ ist für die Isolierung nicht hinreichend stabil (vgl. Kap. 1.6).

$(\text{2v})_2\text{SnCl}_6^{2-}$ fällt aus der Reaktionslösung in farblosen Kristallen mit 2 CH_2Cl_2 an (Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse in Kap. 3.5), 22v wird anhand der Verschiebung und der Zinnsatelliten des ^{31}P -NMR-Signals (Tab.8) identifiziert. Die Addukte von PPh_3 und dppe mit SnCl_2 werden infolge der Redoxreaktion 22 verbraucht ($\delta^{31}\text{P}$ in Tab.8).

Tab.8: $\delta^{31}\text{P}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ sowie Kopplungen J_{PSn} von Phosphan-

Komplexen des SnCl_4 (<u>22</u>) und SnCl_2			
	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{PSn}} [\text{Hz}]^{\text{a)}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{SnCl}_4$ (trans)	-19	2383/2277 ⁵⁶	
$(\text{Et}_2\text{PhP})_2\text{SnCl}_4$ (trans)	-15	2256/2156 ⁵⁶	
dppeSnCl_4 (cis)	-19	873/843 ^{b)}	-621
$\text{Ph}_3\text{PSnCl}_2$	-3 ^{c)}		
dppeSnCl_2	-6 ^{c)}		
$\text{tBu}_3\text{PSnCl}_2$	+49 ⁵⁸		+21 ⁵⁹
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSnCl}_2$	+97 ⁵⁸		-195 ⁵⁹

a) $J(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn})/J(^{31}\text{P}^{117}\text{Sn})$, b) vergleichende Umsetzung⁵⁷ von dppe mit SnCl_4 , c) vergleichende Umsetzung von PPh_3 und dppe mit SnCl_2 .

2. Darstellung der Triphosphenium-Ionen durch Phosphanaustausch

Die Triphosphenium-Ionen lassen sich auf dem Weg der Reduktion von Phosphor(III)-halogeniden darstellen, sie können jedoch nur in wenigen Fällen isoliert werden: $\underline{\underline{\text{CC}}}\text{Br}^-$ (Kap. 1.2); $\underline{\underline{\text{CC}}}\text{AlCl}_4^-$, $\underline{\underline{\text{CC}}}\text{TaCl}_6^-$, $(\underline{\underline{\text{V}}})_2\text{SnCl}_6^{2-}$ (Kap. 1.5).

Ausgehend von $\underline{\underline{\text{CC}}}\text{AlCl}_4^-$ können nun durch Substitution mit Phosphanen, die gegenüber P^+ basischer als PPh_3 sind, viele Triphosphenium-Ionen dargestellt werden. Diese Methode hat zwei Vorteile:

- 1) Die Triphosphenium-Ionen sind nun in den meisten Fällen als AlCl_4^- -Salze isolierbar, da das substituierte PPh_3 leicht abgetrennt werden kann.
- 2) Man kann Triphosphenium-Ionen darstellen, die über den reduktiven Weg wahrscheinlich schlecht (etwa unsymmetrische Triphosphenium-Ionen) oder aufgrund bisheriger Ergebnisse überhaupt nicht zugänglich sind (etwa $\underline{\underline{\text{gg}}}$, Kap. 1.8).

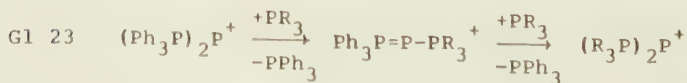
2.1 Substitution mit Monophosphanen

Die Versuchsübersicht nennt die Phosphane, die mit $\underline{\underline{\text{CC}}}\text{AlCl}_4^-$ umgesetzt wurden.

Versuchsübersicht $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + n \text{PR}_3$

n	PMe_3	PBu_3	PPhMe_2	PPh_2Me	PPh_2NEt_2
1		43	44	45	46
2	53	54	55	56	57
	PPh_2NHPh	$\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$	PtBuPip_2	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	PPiP_3
1	47	48		49	50
2	58	59	60	61	62
	PMorph_3	$\underline{\underline{3n}}$	P(OPh)_3	P(OEt)_3	$\underline{\underline{3g}}$
1	51			52	
2	63	64	65	66	67

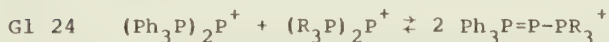
Je nach Stöchiometrie kann die Mono- oder Disubstitution bewirkt werden, Gl 23. Lt. ^{31}P -NMR-Spektrum tritt keine Substitution mit den Phosphanen $\underline{\underline{3o}}$, $\underline{\underline{g}}$ ein. $\underline{\underline{3n}}$ besitzt eine anscheinend nur wenig geringere Basizität als PPh_3 : im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung dieser Umsetzung ist eine kleine Gleichgewichtskonzentration des $\underline{\underline{2en}}$ meßbar. Aus den Integralen der Signale von $\underline{\underline{3e}}$, $\underline{\underline{3n}}$, $\underline{\underline{2ee}}$ und $\underline{\underline{2en}}$ läßt sich die Konstante für das Gleichgewicht 23.1 zu $K = 0.26$ berechnen.



Schon vom Ansehen läßt sich der Erfolg der Substitution erkennen. Wie bereits in Kap. 1.5 vorgestellt, scheidet eine Lösung von $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$ in CH_2Cl_2 ziemlich rasch orangen Niederschlag von "Phosphorsubchlorid" ab. Mit den Phosphanen $\underline{\underline{3n}}$, $\underline{\underline{o}}$, $\underline{\underline{g}}$,

die also PPh_3 nicht verdrängen, scheidet sich der orange Niederschlag unverändert schnell ab. Mit den übrigen Phosphanen, die lt. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen PPh_3 verdrängen, tritt der orange Niederschlag langsamer auf (mit $\underline{\text{3a}}$, $\underline{\text{b}}$, $\underline{\text{c}}$, $\underline{\text{d}}$, $\underline{\text{g}}$, $\underline{\text{h}}$ und mit $\underline{\text{3p}}$ beim 1 : 1 Ansatz) oder bleibt völlig aus (mit $\underline{\text{3i}}$, $\underline{\text{j}}$, $\underline{\text{k}}$, $\underline{\text{l}}$, $\underline{\text{m}}$ und $\underline{\text{3p}}$ beim 1 : 2 Ansatz).

Die unsymmetrischen Triphosphenium-Ionen bilden sich auch nach Gl 24 aus den symmetrischen (V89); die Gleichgewichte liegen auf der Seite der unsymmetrischen ($K > 100$) außer bei solchen Phosphanen, die nur wenig basischer als PPh_3 sind: PPh_2Me ($K = 93$), PPh_3NEt_2 ($K = 59$) und PPh_2NHPh ($K = 1.8$).



Die ^{31}P -NMR-Daten der hier vorgestellten Triphosphenium-Ionen sind in Tab.9, Kap. 3.3 zusammengefaßt.

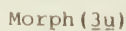
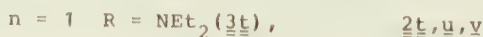
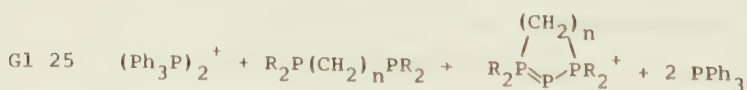
Die Darstellungsmethode von Triphosphenium-Ionen über die Substitution konnte ihren Nutzen im Rahmen dieser Arbeit unter Beweis stellen. Die isolierten unsymmetrischen aminosubstituierten Triphosphenium-Ionen erwiesen sich als wertvolle Ausgangssubstanzen für weitere Umsetzungen, s. Kap. 6.2.

2.2 Substitution mit Diphosphanen

Versuchsübersicht zur Substitution mit Diphosphanen an 2ee und 2ii.

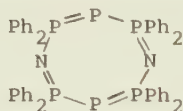
	$[\text{Ph}_2\text{P}]_2$	dppm	$[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}]_2\text{CH}_2$	$(\text{Morph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$	dppe
	<u>3r</u>	<u>3s</u>	<u>3t</u>	<u>3u</u>	<u>3v</u>
<u>2ee</u>	80	81	82	83	84
<u>2ii</u>					85

Mit den Diphosphanen 3r,s entstehen keine stabilen Substitutionsprodukte. Äußerlich erkennt man den Mißerfolg am raschen Abscheiden orangen Niederschlags (vgl. Kap. 2.1). Besitzt das Diphosphinomethan an Phosphor gebundene Aminogruppen, ist Substitution nach Gl 25 möglich. Es entstehen dann klare Lösungen, in denen viergliedrige Ring-Triphosphenium-Ionen vorliegen ($\delta^{31}\text{P}$ -NMR-Daten in Tab.9, Kap. 3.3).

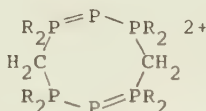


Die Vierringstruktur von 2t geht eindeutig aus der Multiplizität (d) des ^{13}C -Signals seiner Methylenbrücke hervor (s. Tab.10, Kap. 3.4). Für 2u ist dieses ^{13}C -Signal zwar nicht lokalisierbar, aufgrund der ähnlichen ^{31}P -NMR-Daten von 2t und 2u darf man auch hier die Vierringstruktur zugrunde legen. Die denkbare Achtringstruktur 2t'

scheidet aus. Für die vergleichbare Verbindung 23 wird dagegen der Achtring nachgewiesen⁶⁰.



23

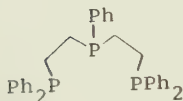


2t

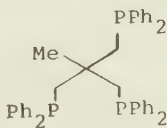
Mit dpe entsteht aus 2ee und 2ii das bereits bekannte 2v.

2.3 Substitution mit Tri- und Tetraphosphanen

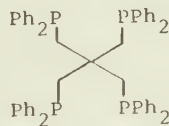
An Tri- und Tetraphosphanen wurden 24 (V86) und 28 (V87) in der gleichen, 30 (V88) in der halben molaren Menge mit 2ee AlCl_4^- umgesetzt. 24 substituiert nach Gl 26 die beiden Triphenylphosphane. Für das entstehende Kation sind drei Strukturen möglich: je nachdem, welche und wieviele Phosphangruppen des Triphosphans 24 - die beiden endständigen oder eine endständige und die mittelständige bei Zweifach-Koordination oder alle drei bei Dreifach-Koordination - Bindungen zu P^+ eingehen, resultieren das Triphosphenium-Ion 25 (Fünfringstruktur) oder 26 (Achtringstruktur) oder der Bicyclus 27.



24

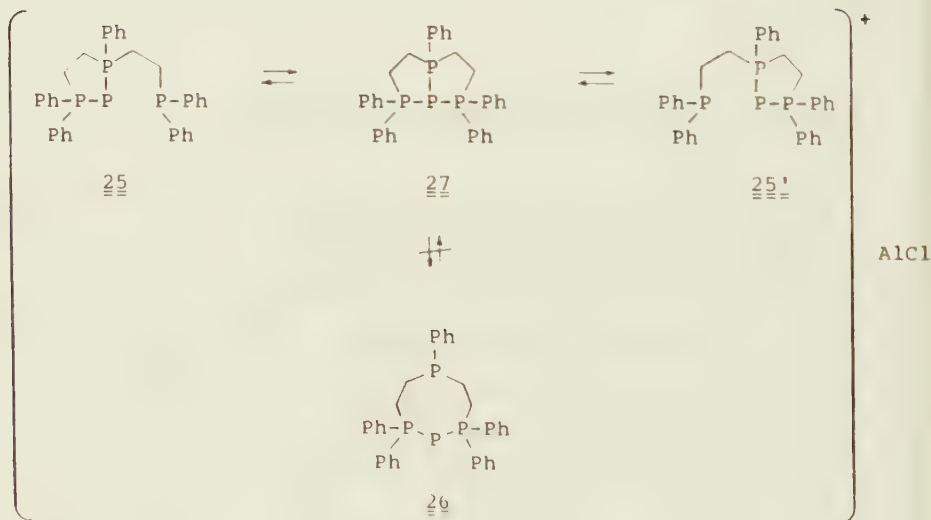
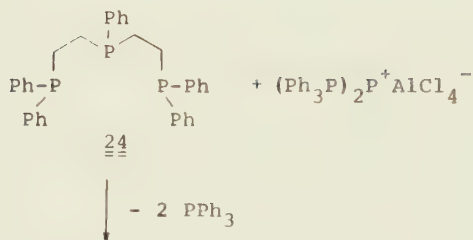


28



30

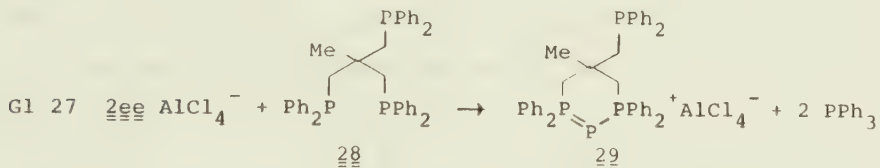
Gl 26



Das Tieftemperatur- ^{31}P -Spektrum des Produkts (Abb.11a, Kap. 3.8) zeigt ein ABCD-Spinsystem mit zwei Signalen (A, C) im Verschiebungsbereich eines koordinierten Phosphans, ein Signal (D) im Verschiebungsbereich eines unkoordinierten Phosphans und ein Signal (B) bei hohem Feld für den zweifachkoordinierten Phosphor eines cyclischen Triposphenium-Ions (s. Kap. 3.3). Es belegt damit das

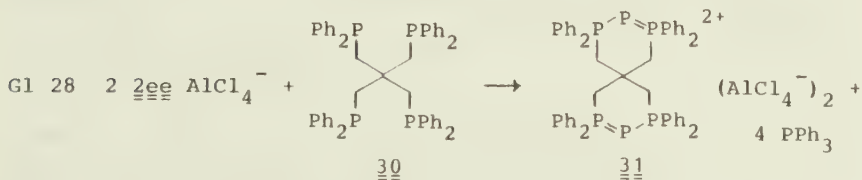
Vorliegen des Triphosphenium-Ions 25 mit Fünfringstruktur wie in 2v und einer freien Phosphanfunktion in der Seitenkette. Bei Temperaturerhöhung vereinfacht sich das Spektrum aufgrund des dynamischen Austauschprozesses 25 $\rightleftharpoons$ 25'. Dieses Phänomen und die daraus gewinnbaren Aussagen sind in Kap. 3.8 ausführlich behandelt.

Das Triphosphan 28 verdrängt bei äquimolaren Ansatz aus 2ee mit nur zwei Phosphanfunktionen die beiden Triphenylphosphane. Es entsteht nach Gl 27 das Sechsring-Triphosphenium-Ion 29 mit einer Phosphanseitenkette (Tab.9, Kap. 3.3).



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 29 verändert sich im Gegensatz zu dem von 25 bei Temperaturerhöhung nicht (zur Interpretation s. Kap. 3.8).

Die Umsetzung des Tetraphosphans 30 mit 2 Äquivalenten 2ee liefert nach Gl 28 das spirocyclische Bis(triphosphenium)-Ion 31.

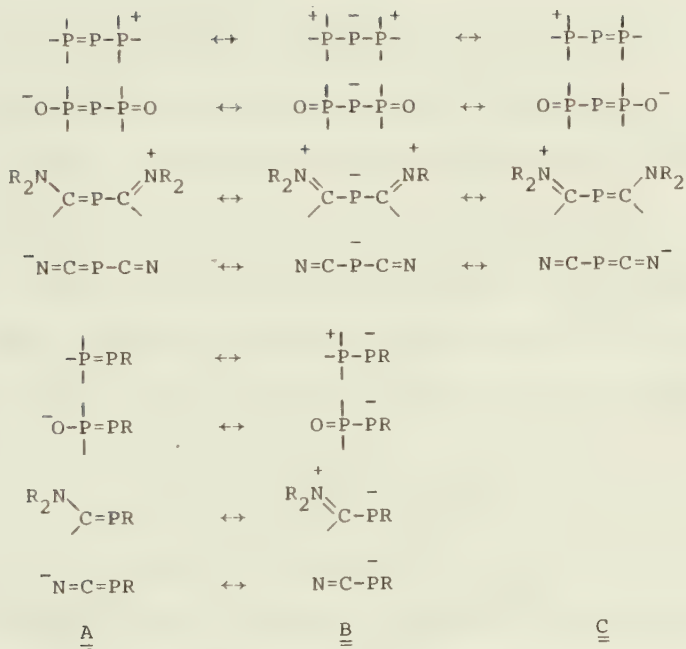


3. Einordnung und Charakterisierung der Triphosphenium-Ionen

3.1 Betrachtung als Bisphosphan-P(I)-Komplex

Im einleitenden Kapitel wurden die Triphosphenium-Ionen bereits von Triphosphenen hergeleitet. Sie lassen sich formal auch von Triphosphanen herleiten, deren mittleres Phosphoratom einen Substituenten verloren hat und dafür eine negative Ladung trägt; die endständigen Phosphoratome tragen jeweils einen Substituenten mehr und dementsprechend eine positive Ladung. Im Sinne dieser Ladungsverteilung $\underline{\underline{B}}$ (s. u.) können sie als Diphosphoniophosphide betrachtet werden. Daran knüpft direkt die Ansprechweise der Triphosphenium-Ionen als Bisphosphankomplexe des hypothetischen Phosphor(I)-Kations P^+ an, in denen die Phosphane dem P^+ zum Elektronenoktett verhelfen (s. Einleitung A.2.).

Die komplexchemische Betrachtungsweise läßt sich auf alle Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors ausdehnen, in denen seine Bindungspartner auch als freie Liganden vorkommen und in Komplexen der Übergangsmetalle mit niederer Oxidationszahl gute Dienste leisten. Beispiele solcher Phosphor(I)-Komplexe sind neben den bereits erwähnten Dicyanphosphid⁴ und den Diphosphitophosphiden^{6,61}, die mit den Triphosphenium-Ionen durch R/O^- -Austausch direkt verwandt sind, auch die Phosphaallylkationen^{62,63} mit nucleophilen Carbenen als Liganden. Hinzurechnen kann man auch die Phosphorverbindungen, die nur einen solchen Liganden neben einem Alkyl- oder Arylrest besitzen, und sie als Phosphinidenkomplexe bezeichnen.



Bei aller Stabilisierung durch A behält der zweifachkoordinierte Phosphor in diesen Verbindungen immer einen gewissen phosphidischen Charakter (nach B). Ab initio SCF-Berechnungen⁶⁴ am $(\text{H}_3\text{P})_2\text{P}^+$ bestätigen dies: 1.7 von den zwei Elektronen des HOMO befinden sich am zentralen Phosphor. Das Gegenstück bilden Verbindungen, die in der π -bindungsfreien Formel den zweifachkoordinierten Phosphor mit positiver Ladung enthalten, insbesondere die Aminophosphenium-Ionen¹.



Den Unterschied in der Elektronendichte am zweifachkoordinierten Phosphor kann man in Oxidationsstufen ausdrücken und diese zur Klassifizierung verwenden. Verbindungen des ersten Typs sind entsprechend der Herleitung der Triphosphenium-Ionen (s. Einleitung) und ihrer tatsächlichen Darstellung durch Reduktion eines Phosphortrihalogenids (s. Kap. 1.2) als P(I)-Verbindungen zu bezeichnen. Die des zweiten Typs lassen sich ohne Redoxvorgang aus Phosphortrihalogeniden darstellen und sind somit als P(III)-Verbindungen zu bezeichnen. Die beiden Typen sind natürlich nicht scharf abzugrenzen und berühren sich zuweilen. So sind die Phosphaalkene (vgl. Formeln) beiden Typen zuzurechnen, je nachdem, ob der Kohlenstoff einen Donor- oder Akzeptorsubstituenten trägt.

Diese Unterscheidung wird durch die chemische Verschiebung des zweifachkoordinierten Phosphors (s. Kap. 3.3) und chemische Reaktionen durchaus gestützt: HX wie HNR_2 addiert an die PC-Doppelbindung beim Phosphenidenkomplex $\text{RP}=\text{CNR}$ ⁶⁵ Gl 29 in anderer Richtung wie bei den Phosphaalkenen⁶⁶ Gl 30.



Weiter unterstreichen folgende Reaktionen die Komplexbetrachtung:

- a) Durch Ligandensubstitution kann bequem aus einem P(I)-Komplex ein neuer dargestellt werden. Beispiele sind die in Kap. 2 beschriebenen Phosphansubstitutionen an Triphosphenium-Ionen

oder die Substitution eines Cyanids in $\text{P}(\text{CN})_2^-$ durch das Phenylanion zum PhPCN^- ⁶⁷.

- b) Zwischen zwei Triphosphenium-Ionen (s. Kap. 2.1) oder zwischen $\text{P}(\text{CN})_2^-$ und Phosphaallylkationen können Liganden ausgetauscht werden ⁶⁸.
- c) Phosphinidenkomplexe lassen sich aus Cyclopolyphosphanen durch nucleophilen Abbau mit einem geeigneten Liganden (CN^- ⁶⁷, PR_3 ⁶⁹) nach $1/5 (\text{RP})_5 + \text{L} \rightarrow \text{RPL}$ darstellen. Dies ist vergleichbar mit der direkten Synthese von Übergangsmetallkomplexen aus dem Metall und dem Liganden.

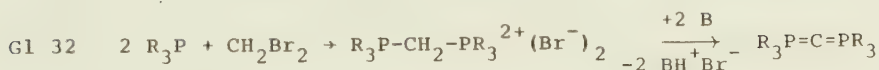
Die Idee, auch Verbindungen von Nichtmetallen mit niedriger Koordination als Komplexe zu betrachten, ist auch schon an anderer Stelle, z.B. für die Carbodiphosphorane $\text{R}_3\text{P}-\text{C}-\text{PR}_3$ ⁷⁰, die isoelektronisch zu den Triphosphenium-Ionen sind, vorgebracht worden. Für die zweite Periode sind zusätzlich die analogen Diphosphan Komplexe des N^+ und O^{2+} bekannt; die Triphosphenium-Ionen stellen somit die ersten Vertreter dieses Strukturtyps für ein Element der dritten Periode dar. In Übersicht 4 sind weitere "Komplex"-verbindungen $\text{L}_2\text{E}^{(n-4)+}$ für $\text{E} = \text{C}^0, \text{N}^{\text{I}}, \text{O}^{\text{II}}$ und $\text{P}^{\text{I}}, \text{S}^{\text{II}}$ - n bezeichnet die Gruppennummer - mit zwei gleichen Liganden erfaßt. Verbindungen mit zwei verschiedenen Liganden wurden nicht aufgenommen; es sollte nur die Anwendungsbreite der komplexchemischen Betrachtung angedeutet werden.

Zu Vergleichen sollen die Carbodiphosphorane und Bisphosphaniminium-Ionen herangezogen werden. Analog zu den Triphosphenium-Ionen sind die Carbodiphosphorane aus CCl_4 ^{38,39} (s. Übersicht 3,

Übersicht 4: Homologe Komplexverbindungen $L_2E^{(n-4)+}$ der
Hauptgruppenelemente C, N, O; P, S.

C	N	O
$NC-C-CN^{2-}$ ⁷¹	$NC-N-CN^-$	
$(R_2N)_2C-C-C(NR_2)_2$ ⁷²	$(R_2N)_2C-N-C(NR_2)_2^+$ ⁷⁵	$(R_2N)_2C-O-C(NR_2)_2^{2+}$ ⁷⁸
$OC-C-CO$ ⁷³		
	$R_2(O)P-N-P(O)R_2^-$ ⁷⁶	$R_2(O)P-O-P(O)R_2$ ⁵²
$R_3P-C-PR_3$ ^{70,74}	$R_3P-N-PR_3^+$ ⁷⁷	$R_3P-O-PR_3^{2+}$ ^{79,80}
P	S	
$NC-P-CN^-$ ⁴		
	$(R_2N)_2C-P-C(NR_2)_2^+$ ^{62,63}	
	$R_2(O)P-P-P(O)R_2^-$ ^{6,61}	$R_2(O)P-S-P(O)R_2$ ⁵²
	$R_3P-P-PR_3^+$	

Kap. 1.3) bzw. die Bisphosphaniminium-Ionen aus NCl_3 ⁷⁷ durch Reduktion mit Phosphanen darstellbar. Die präparativ zumeist genutzten Synthesewege zu diesen "Komplex"-Verbindungen sind für die Triphosphenium-Ionen nicht gangbar. Bisphosphaniminium-Ionen werden aus Ammoniak und Phosphandichlorid ⁸¹ nach Gl 31 gewonnen. Ein entsprechender Versuch, das Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Phosphandichlorid zu Triphosphenium-Ionen zu oxidieren, mißlang ⁸². Carbodiphosphorane werden in den meisten Fällen aus Methylenbromid durch zweifache Substitution mit Phosphan und anschließendes zweimaliges Deprotonieren synthetisiert ⁷⁴ Gl 32.



Der korrespondierende Weg zu den Triphosphenium-Ionen scheidet aus, da die benötigte Ausgangsverbindung Br_2PH oder auch Cl_2PH instabil ist. PI_2H existiert in Lösung nur im Gleichgewicht mit PH_3 und P_2I_4 bzw. PI_3^{83} .

3.2 Entsprechung Phosphiniden/Schwefel

In den Phosphor(I)-Komplexen $\text{PL}_2^{0,+1}$ oder $\text{RPL}^{0,-1}$ kann man die Gruppierung PR oder PL durch den isolobalen, endständigen Schwefel ersetzen. Man gelangt dann zu den Sulfiden $\text{L}=\text{S}^{0,-1}$. Als Beispiele seien hier die Paare Rhodanid/Dicyanphosphid, Thioharnstoff/Phosphaallylkation oder Phosphansulfid/Triphosphenium-Ion erwähnt. In diesem Sinn entspricht den Cyclopolyphosphanen der elementare Schwefel; ihr nucleophiler Abbau mit Cyanid oder Phosphan zu RPCN^- oder RPPR_3^{67} dem Abbau des Schwefels zu Rhodanid oder Phosphansulfid. Ein Analogon zum Thiosulfat stellt $\text{O}_3\text{S}=\text{P}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2^{2-84}$ dar.

3.3 ^{31}P -NMR

In Tab.9 sind die Verschiebungen und Kopplungen der Triphosphenium-Ionen, unterteilt in offenkettige symmetrische und

Tab. 9: $\delta^{31}\text{P}$ und J_{PP} [Hz] der Triphosphenium-Ionen

$\text{R}_2\text{R}'\text{P}_\text{A}=\text{P}_\text{B}-\text{PR}'\text{R}_2^+ \text{X}^-$	R	R' = Me	$\bar{\text{a}}\bar{\text{a}}\bar{\text{a}}$	X = AlCl_4^-	$\delta^{31}\text{P}_\text{A,C}$	$\delta^{31}\text{P}_\text{B}$	J_{PP}
	Bu	Bu	$\bar{\text{b}}\bar{\text{b}}\bar{\text{b}}$	AlCl_4^-	+14	-156	452
				Cl^-	+33	-229	473
				Br^-	+33	-229	473
					+33	-228	474
	Me	Ph	$\bar{\text{c}}\bar{\text{c}}\bar{\text{c}}$	AlCl_4^-	+17	-154	451
				Cl^-	+17	-155	451
				Br^-	+17	-155	450
	Ph	Me	$\bar{\text{d}}\bar{\text{d}}\bar{\text{d}}$	AlCl_4^-	+23	-176	463
				Cl^-	+23	-176	464
				Br^-	+23	-176	464
	Ph	Ph	$\bar{\text{e}}\bar{\text{e}}\bar{\text{e}}$	AlCl_4^-	+30	-174	AB 502 ^a AA -26 ^a
				BPh_4^-	+30	-176	502
				SnCl_6^{2-}	+30	-175	502
				TaCl_6^-	+30	-175	502
	Ph	NEt_2	$\bar{\text{g}}\bar{\text{g}}\bar{\text{g}}$	AlCl_4^-	+64	-163	510
	Ph	NHPh	$\bar{\text{h}}\bar{\text{h}}\bar{\text{h}}$	AlCl_4^-	+47	-182	498
	NEt_2	Ph	$\bar{\text{i}}\bar{\text{i}}\bar{\text{i}}$	AlCl_4^-	+79	-164	508
	NMe_2	NMe_2	$\bar{\text{k}}\bar{\text{k}}\bar{\text{k}}$	AlCl_4^-	+85	-194	AB 518 ^a AA -30 ^a
				BPh_4^-	+85	-194	513

$R_2R'_2P_A=P_B-P_CPh_3^+ AlCl_4^-$	Pip	Pip	$\underline{2ll}$	$AlCl_4^-$	+79	-193	560
	Morph	Morph	$\underline{2mm}$	$AlCl_4^-$	+78	-207	566
	OEt	OEt	$\underline{2pp}$	$AlCl_4^-$	+82	-218	508
				BPh_4	+82	-217	506
		R = Bu	$\underline{2be}$		A +32 C +32	-199	AB 458 AC 41 BC 503
	Me	Ph	$\underline{2ce}$		A +16 C +31	-173	AB 463 AC 26 BC 481
	Ph	Me	$\underline{2de}$		A +24 C +30	-180	AB 480 AC 25 BC 482
	Ph	NEt_2	$\underline{2eg}$		A +64 C +30	-167	AB 501 AC 30 BC 510
	Ph	NHPh	$\underline{2eh}$		A +49 C +29	-178	AB 524 AC 27 BC 479
	NEt_2	Ph	$\underline{2ei}$		A +77 C +30	-170	AB 479 AC 27 BC 524
	Pip	tBu	$\underline{2ei}$		A +98 C +30	-176	AB 558 AC 39 BC 548
	NMe_2	NMe_2	$\underline{2ek}$		A +84 C +29	-180	AB 493 AC 30 BC 523

1
53
1

a) J_{AA} aus der Simulation des ^{13}C -Spektrum des C_1 bzw. C(Me)

$R_2R'P_A = P_B - P_C Ph_3^+ AlCl_4^-$	R = Pip	$\delta^{31}P_{A,C}$	$\delta^{31}P_B$	J _{PP}
	R = Pip	A +77 C +29	-173	AB 497 AC 32 BC 542
	Morph	A +76 C +28	-181	AB 528 AC 32 BC 526
	$N_6C_6H_{15}$	A +32 C +31	-199	AB 456 AC 27 BC 503
	OEt	A +80 C +32	-196	AB 562 AC 15 BC 437
				-
				54
				-
$R_2R'P_A = P_B - P_C (NMe_2)_3^+ AlCl_4^-$	Bu	A +30 C +89	-213	AB 479 AC 27 BC 497
	Ph	A +63 C +83	-175	AB 528 AC 30 BC 494
$Et_2NPh_2P_A = P_B - P_C Ph(NEt_2)_2^+ AlCl_4^-$		A +63 C +74	-163	AB 528 AC 27 BC 482



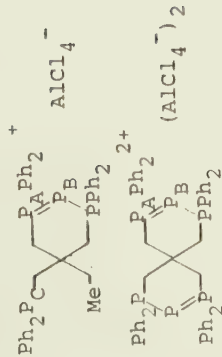
$\bar{2}f$	+56	-90	347
$\bar{2}g$	+56	-126	358



$\bar{2}h$	$X^- = AlCl_4^-$	-232	454
	Cl^-	-232	451
	Br^-	-232	451
	$SnCl_6^{2-}$	-232	454



$\bar{2}i$	A +70 C +65 D -16	-261	AB -457 AC 12 AD 44 BC -456 BD 22 CD 10
------------	-------------------------	------	--



$\bar{2}j$	A +20 C -30	-243	AB 444 AC 4
$\bar{2}k$	+18	-250	441

unsymmetrische sowie in cyclische aufgelistet. Die Verschiebungen des zentralen Phosphor ändern sich bei einem Wechsel des Gegenions und des Lösungsmittel nicht. Sie liegen bei hohem Feld und damit in einem Bereich, in dem allgemein Verschiebungen des zweifachkoordinierten Phosphors in Phosphor(I)-Komplexen beobachtet werden (s. Abb.1). Dies soll Anlaß zu einer ausführlicheren Erörterung sein.

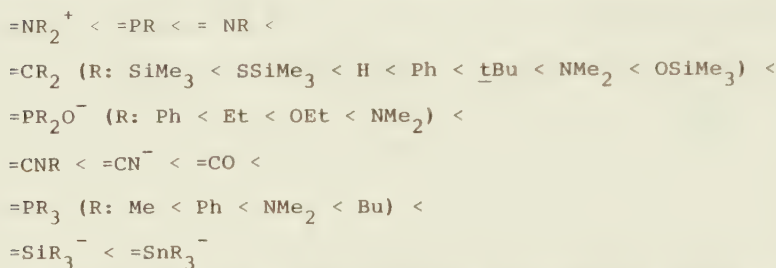
Die Verschiebung des zweifachkoordinierten Phosphors reicht mit Extremwerten von 954 bis -363, im wesentlichen von 600 bis -300. Großräumig betrachtet, läßt sich ein einfacher und klarer Zusammenhang zwischen der chemischen Natur des betrachteten Phosphors und seiner Verschiebung erkennen, der überdies der naiven Erwartung entspricht: Phospheniumcharakter ($-\underline{\text{P}}^{+}$, Annäherung an die Oxidationsstufe +3) geht mit einer Verschiebung zu tiefem Feld, Phosphidcharakter ($-\underline{\text{P}}^{-}$, Annäherung an die Oxidationsstufe -3) mit einer Verschiebung zu hohem Feld einher. Die Gesamtladung der Molekel ist dabei ohne Belang: So liegt $\delta^{31}\text{P}$ für Phosphenium-Ionen R_2P^{+} (die als P(III)-Verbindungen einzustufen sind) zwischen 950 und 110, für die Triphosphenium-Ionen wie für die Diphosphitophosphide zwischen -80 und -320.

Als Orientierungshilfe bietet Tab.10 eine repräsentative Auswahl möglichst zusammenhängender Werte. Sie zeigt, daß der Einfluß der beiden Substituenten auf $\delta^{31}\text{P}$ in grober Näherung additiv ist: In den einzelnen Spalten sind jeweils die Verbindungen mit einem bestimmten "einfach gebundenen" Substituenten nach fallendem $\delta^{31}\text{P}$ geordnet, sie ergeben in allen Fällen die gleiche Rei-

Tab.10: Repräsentative $\delta^{31}\text{P}$ -Werte des zweifachkoordinierten Phosphors⁸⁵. Senkrecht sind die doppelt, waagrecht die einfach an $-\text{P}=\text{gebundenen}$ Reste der jeweiligen Verbindung aufgetragen.

	$-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	$-\text{tBu}$	$-\text{Ph}$	$-\text{Cl}$	$-\text{N}(\text{Pr})_2$	$-\text{SiMe}_3$	$-\text{H}$	$-\text{CN}$	$-\text{PBu}_3$
$=\text{N}(\text{Me}/\text{Pr})_2^+$	954*	513		325	290				
$=\text{Ptbb}$	715		526			487			
$=\text{NtBu}$	472		415		296				
$=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	439		356	343				342	
$=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{ReCp}(\text{CO})\text{NO}$	240		194			212			
$=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{tBu}$	176		137	182		120	54,38		
$=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$	92		28			-47	-63	-92	
$=\text{P}(\text{Ph}/\text{OEt}^*)_2\text{O}^-$			-81			-190		-161	-218*
$=\text{CNtBu}$	-65	65	-99						
$=\text{CN}$			-109					-193	-216
$=\text{PBu}_3$								-216	-229
$=\text{Si}(\text{Me}/\text{tBu}^*)_3^-$			-158*			-301		-294*	

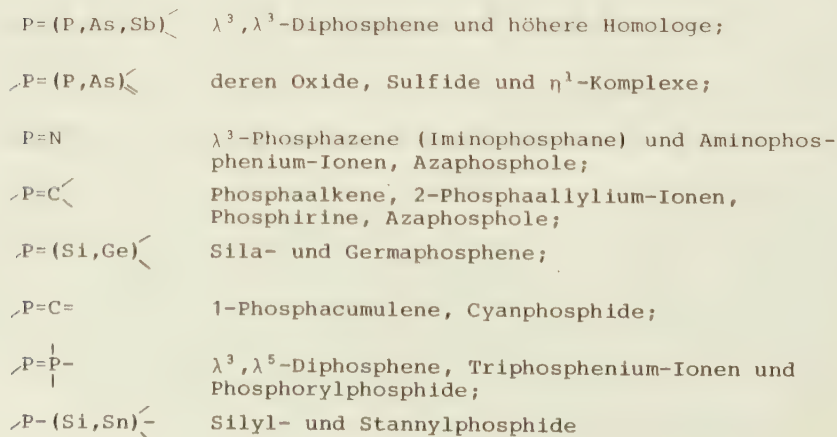
henfolge der "doppelt gebundenen" Substituenten. Insgesamt nimmt die ^{31}P -Abschirmung (d.h. die Hochfeldverschiebung) in folgender Ordnung für den "doppelt gebundenen" Substituenten zu:



Sie entspricht im allgemeinen einer abnehmenden Tendenz der Substituenten, Elektronen vom Phosphor zu übernehmen⁶⁶.

Die Einordnung der "einfach gebundenen" Substituenten mit fallendem $\delta^{31}\text{P}$ ist in den verschiedenen Zeilen im wesentlichen, wenn auch nicht ausnahmslos ebenfalls gleich.

Aufgrund der Abhängigkeit der ^{31}P -Verschiebung insbesondere vom "doppelt gebundenen" Substituenten ergeben sich für die einzelnen Typen von Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors



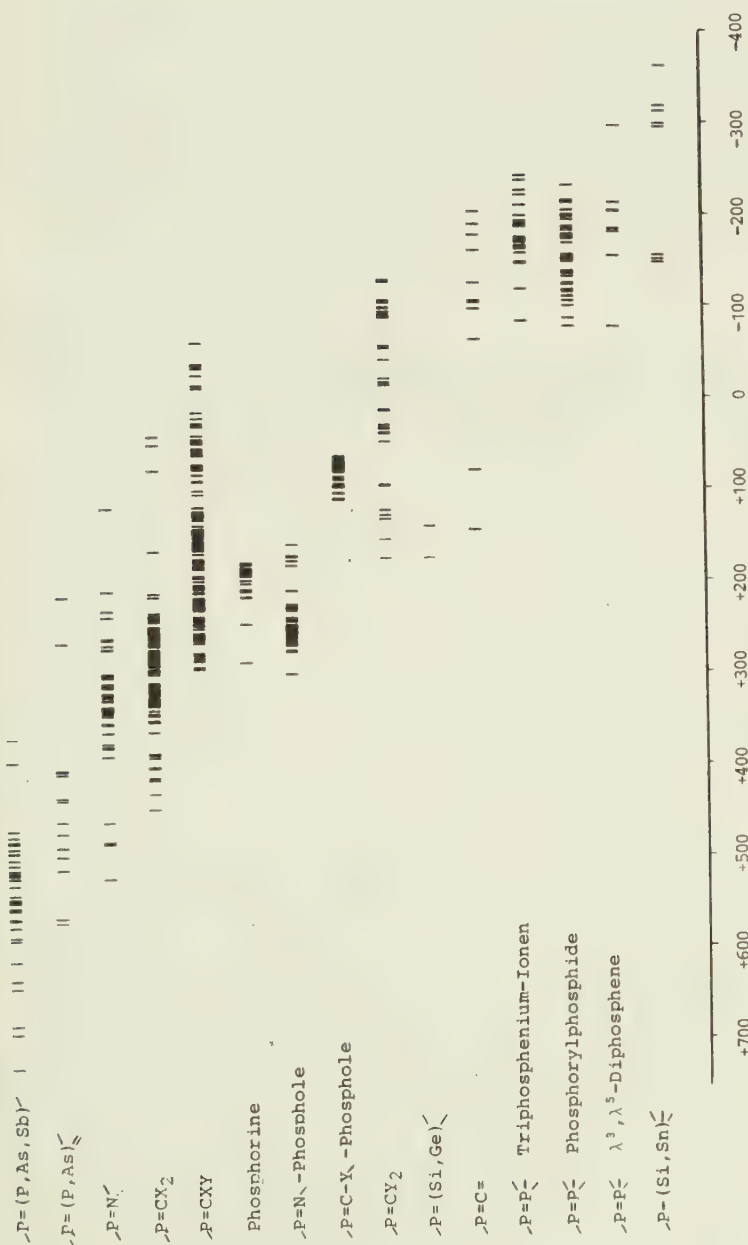


Abb.1: $\delta^{31}\text{P}$ -Bereiche der Verbindungstypen: jeder Vertreter des bezeichneten Typs ist durch einen senkrechten Strich markiert. X steht für H, Cl, Br, sowie C-, Si-, Sn-, P- und S-gebundene Reste, Y für F sowie O- und N-gebundene Reste.

innerhalb des Gesamtbereichs definierte, wenn auch breite $\delta^{31}\text{P}$ -Bereiche (Abb.1).

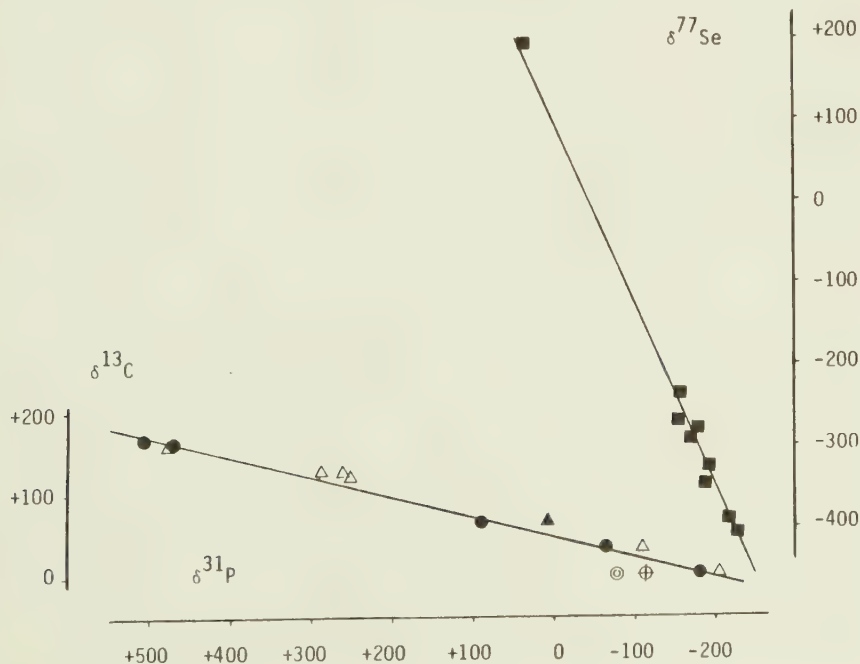
Nach der vorstehend gegebenen Interpretation sollte sich die Abwandlung des doppelt gebundenen Substituenten auf vergleichbare andere Zentren in ähnlicher Weise auswirken können. Für Vergleiche stehen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methylenverbindungen (Tab.11) und

Tab.11: $\delta^{13}\text{C}(\text{H}_2\text{C}=)$ von Methylenverbindungen^{86,87} und $\delta^{31}\text{P}(\text{RP}=)$ ⁸⁵ der entsprechenden Alkyl- und Arylphosphinidenverbindungen.

	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{31}\text{P}$				
	$\text{H}_2\text{C}=$	$\text{tBuP}=$	$\text{TtbP}=$	$\text{MesP}=$	$\text{PhP}=$	$\text{F}_3\text{CP}=$
$=\text{NMe}_2^+$	168	513				
$=\text{NSiMe}_3$	164	472	476			
$=\text{CH}_2$	124		290			
$=\text{CHBr}$	122		262			
$=\text{CHCl}$	117		250			
$=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$	69	92		9		
$=\text{CHPh}/\text{tBu}^*$	37	-65*	-106			
$=\text{CN}^-$	1				-109	
$=\text{CO}$	3	-180	-207			
$=\text{PMe}_3$	2					-80

$\delta^{77}\text{Se}$ -Werte von Selenoharnstoff, Selenocyanat sowie von Phosphanseleniden zur Verfügung (Tab.12). Abb.2 belegt ihre lineare Korrelation mit den $\delta^{31}\text{P}$ -Werten entsprechender Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors. (Für den Fall der Phosphaalkene wurde bereits früher auf die $\delta^{13}\text{C}/\delta^{31}\text{P}$ -Parallele⁶⁶ hingewiesen).

Abb.2: Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ von Methylenverbindungen $\text{H}_2\text{C}=\text{L}$ mit $\delta^{31}\text{P}$ von Phosphinidenverbindungen $\text{RP}=\text{L}$ ($\text{R} = \text{tBu} \bullet$, $\text{Ttb} \Delta$, $\text{Mes} \blacktriangle$, $\text{Ph} \oplus$, $\text{F}_3\text{C} \odot$), sowie von $\delta^{77}\text{Se}$ von Selenoverbindungen $\text{L}=\text{Se} \blacksquare$ mit $\delta^{31}\text{P}$ von Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors.



Tab.12: $\delta^{77}\text{Se}$ von Selenoharnstoff, Selenocyanat und Phosphan-seleniden LSe (sowie $J_{\text{PSe}}[\text{Hz}]$) und $\delta^{31}\text{P}$ der entsprechenden Phosphorverbindungen: Tetraaminphosphaallyl-Ion, Dicyanphosphid-Ion und Triphosphenium-Ionen (zentraler Phosphor).

L	$\delta^{77}\text{Se}$		Lit.	$\delta^{31}\text{P}$
	LSe	$J_{\text{PSe}}[\text{Hz}]$		L_2P^+
$\text{C}(\text{NH}_2/\text{NMe}_2^*)_2$	+195		88	+45*
CN^-	-321		89	-193
PMe_3	-235	684	90	-156
PPhMe_2	-272	710	90	-154
PPh_2Me	-277	725	90	-176
PPh_3	-292	738	91	-174
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	-366	805	90	-194
$\text{P}(\text{OMe}/\text{OEt}^*)_3$	-396	963	90	-218*
PBu_3	-404	693	91	-229

Der Einfluß der Substituenten an den koordinierenden Phosphanen auf die Verschiebung des zentralen Phosphors oder des Selens⁹⁰ läßt sich nicht exakt beschreiben. Zur gleichen Feststellung kommen mehrere Autoren, die sich mit dieser Fragestellung bei verschiedenen, der Kernresonanz zugänglichen Elementen befaßten: McFarlane bei Wolfram-Phosphanpentacarbonylen⁹², D. Rehder bei Vanadinkomplexen⁹³ und H. Nöth bei Phosphan-Boran-Addukten⁹⁴ (Verschiebungen in Tab.1 Anhang). Das einzige, nur qualitative

Resumé dieser Untersuchungen: mit steigender Elektronegativität der Substituenten am Phosphan nimmt a) die Abschirmung des Koordinationszentrums und b) der Betrag der Phosphor-Element-Kopplung zu. Dies verdeutlichen die Abbildungen 3 und 4.

Die direkte PP-Kopplung in den Triphosphenium-Ionen hängt zudem von dem zweiten koordinierten Phosphan ab (und stützt die Vorstellung eines konjugierten Systems entsprechend der Anschreibungsweise $\underline{\underline{A}} \leftrightarrow \underline{\underline{C}}$ in Kap. 3.1): $^1J_{PP}$ der Bindung Ph_3P-PL beträgt im symmetrischen Fall ($L = PPh_3$) 502 Hz, in den unsymmetrischen Fällen $L = P(NMe_2)_3$ und $L = PPip_3$ ist sie auf 523 bzw. 542 Hz angestiegen, bei $L = P(OEt)_3$ dagegen auf 437 Hz abgesunken. $\delta^{31}P$ des zentralen Phosphors in unsymmetrischen Triphosphenium-Ionen liegt meist in der Mitte der jeweiligen symmetrischen.

Abb.5 zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung der cyclischen Triphosphenium-Ionen mit den Diphosphanchelaten von Übergangsmetallen. Sowohl die chemische Verschiebung des Koordinationszentrums wie auch die Kopplung des Phosphanphosphors zu diesem weisen einen vergleichbaren Gang mit der Ringgröße auf.

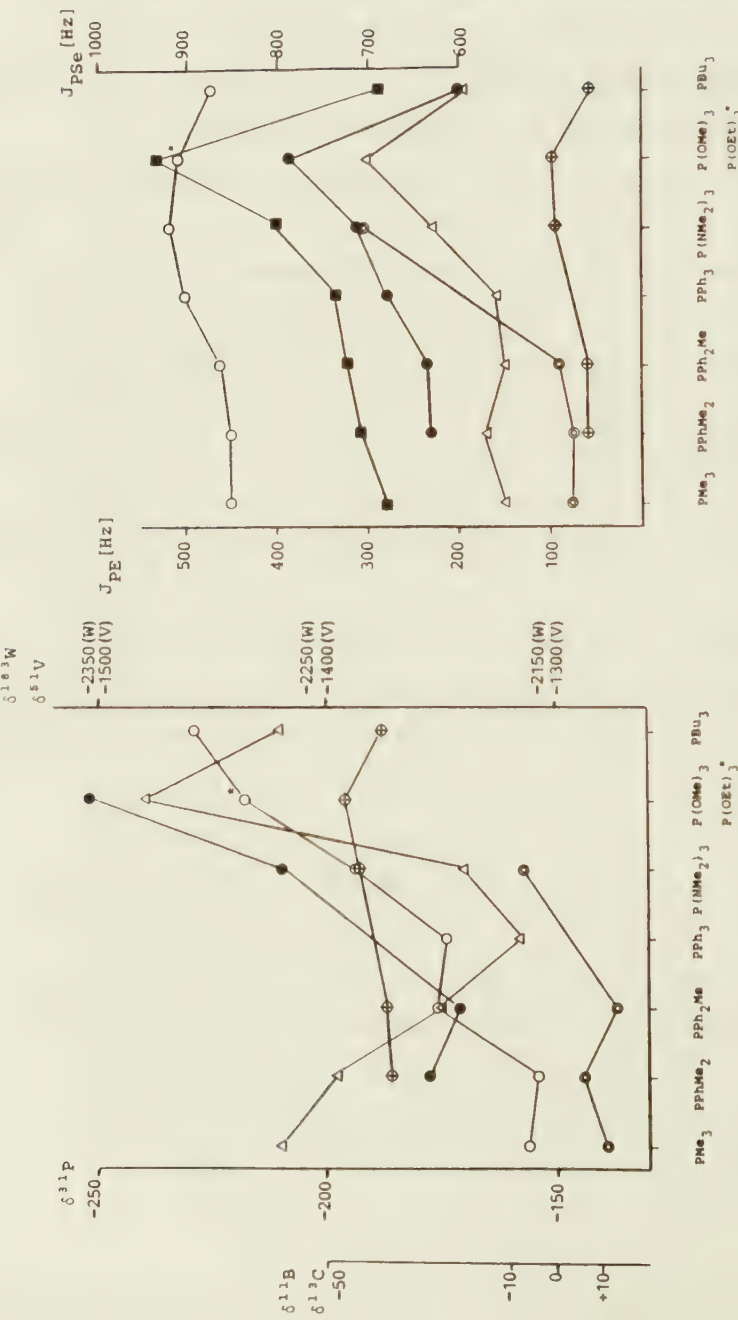


Abb.3: Chemische Verschiebung des Koordinationszentrums sowie Abb.4: die dazugehörigen

Phosphor-Element-Kopplungen von ^{13}B in LBH_3 $\oplus$, ^{13}C in L_2C $\oplus$, ^{31}P in L_2P^+O , ^{13}V in $LV(CO)_3Cp^- \Delta$, ^{183}W in $LW(CO)_5$ $\bullet$ in Abhängigkeit vom Phosphanliganden L ; von $LSel$ $\blacksquare$ wurde nur $J_{77Se^{31}P}$ aufgenommen (zur Korrelation $\delta^{13}P(L_2P^+)/\delta^{77}Se(LSe)$ s. Abb.2). Die Werte sind in Tab.1, Tabellen-Anhang Kap. 8 aufgeführt.

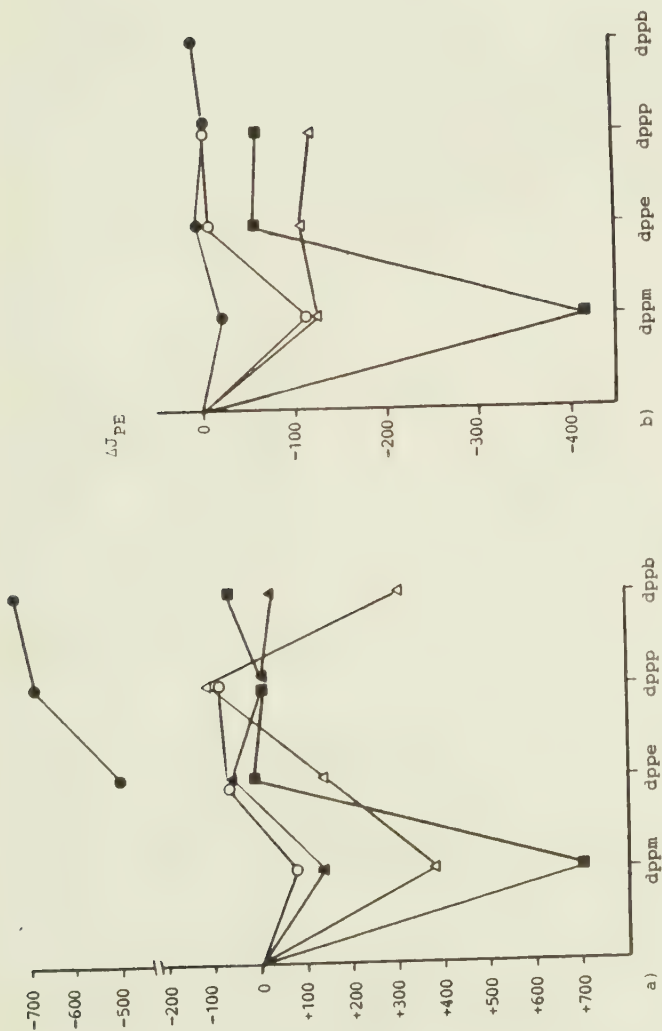


Abb. 5: a) Chemische Verschiebung des Komplexzentrums E sowie b) die dazugehörige Phosphor-Element-Kopplung in Diphosphanchelaten in Abhängigkeit von der Ringgröße, jeweils bezogen auf den cis-Komplex $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{EL}'_n$ für $\text{L}_2\text{P}^+\text{O}$ (dppm) steht hier für $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2, \text{L}_2\text{Vcp}(\text{CO})_2, \text{L}_2\text{V}(\text{CO})_4, \text{L}_2\text{W}(\text{CO})_4]$ (keine $\text{J}_{\text{SiV}^{119}\text{P}}$), $\text{L}_2\text{W}(\text{CO})_4$ (Bezug $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{W}(\text{CO})_4$) und L_2PtMe_2 ; (Werte s. Tab. 2, Tabellen-Anhang Kap. 8).

3.4 ^{13}C -NMR

Von den Triphosphenium-Ionen $\underline{\underline{2ee}}$, $\underline{\underline{2ek}}$ und $\underline{\underline{2kk}}$ wurden ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Die Kohlenstoffatome der Phosphanliganden zeigen darin immer den A-Teil eines $\text{AXX}'\text{Y}$ -Spektrums. Von den Phenylresten präsentieren sich aber nur die C_i -Kohlenstoffe mit einer hinreichenden Linienzahl (s. Abb.6, vgl. Abb.15 in Kap. 5.4), um eine Simulation zu ermöglichen.

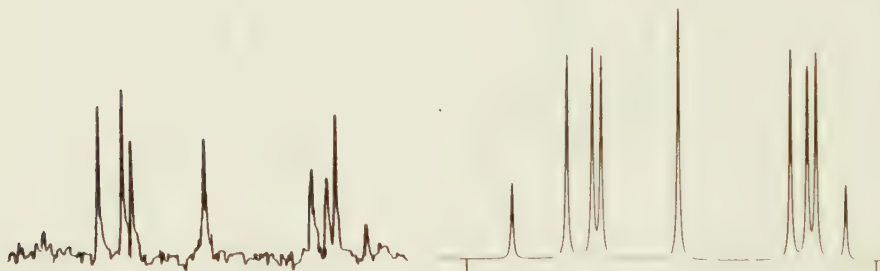


Abb.6: Experimentelles und simuliertes ^{13}C -NMR-Spektrum von C_i in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+$; A-Teil eines $\text{AXX}'\text{Y}$ -Systems.

Die Ergebnisse sind in Tab.13 wiedergegeben, ebenso die aus den Spektren direkt entnehmbaren Verschiebungen und Frequenzabstände der übrigen Phenylkohlenstoffe. Zum Vergleich sind weitere Ph_3PX -Verbindungen aufgenommen. Hinsichtlich $\delta^{13}\text{C}_i$ schließen sich die Triphosphenium-Ionen den Verbindungen an, die eine hohe Phosphonioladung Ph_3P^+ besitzen; dies kommt der Vorstellung von $\underline{\underline{B}}$ (s. Kap.3.1) als elektronischem Grundzustand entgegen.

Tab. 13a: $\delta^{13}\text{C}$ und $J_{\text{PC}}[\text{Hz}]$ (bzw. Frequenzabstände [Hz]) von Ph_3PX -Verbindungen
(Triphosphenium-Ionen P^+Ph_3 und $\text{P}^+\text{Ph}_2\text{X}$ sowie Phosphonioverbindungen und Phosphorane).

	C-i		C-o		C-m		C-p	
	δ	J_{CP}	J_{CPP}	J_{CPPP}	δ	J_{CCP}	δ	J_{CCCCP}
Ph_3P	+137	12			+134	20	+128	7
Ph_3P^+	+114	88			+134	12	+131	14
$\text{Ph}_3\text{PCH}_3^+$	+120	88			+134	9	+131	15
Ph_3PCH_2	+135	85			+133	9	+129	12
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}^+$	+127	99 ^{b)}			+133	10 ^{b)}	+130	13 ^{b)}
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CCl}^+$	+123	94 ^{b)}			+134	10 ^{b)}	+130	13 ^{b)}
$\text{Ph}_3\text{PCFMe}_3$	+140	97			+127	12	+131	10
$\text{Ph}_3\text{PCFPhMe}_2$	+136	85	10	nicht aufgeschlüsselt				
Ph_3PNH	+133	106			+132	9	+128	12
Ph_3PO	+133	104			+132	10	+129	12
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+$	+124	+73	-9	+4 ^{g)}	+133	5 ^{c)}	+130	6 ^{c)}
$\text{Ph}_3\text{PPP}(\text{NMe}_2)_3^+$	+126	+72	-9	+5 ^{h)}	+133	11/4 ^{e)}	+129	12
Ph_3PCl^+	+123	101			+134	13	+133	15

a) aus der Umsetzung von PPh_3 mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 , b) $\text{N} = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}}'$, c) ψ -Quartett,

d) P^+Ph_3 mit 1/3 Moläquivalent AlCl_3 gelöst in CDCl_3 , e) $J_{\text{CCP}}/J_{\text{CCPP}}$,

f) $\text{P}^+\text{Ph}_2\text{X}$ in CDCl_3 , g) A-Teil eines $\text{AXX}'\text{Y}$ -Systems, h) ddd.

Tab. 13b: $\delta^{13}\text{C}$ und J_{CP} [Hz] von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PX}$ -Verbindungen und aminosubstituierten Triphosphenium-Ionen.

	δ	CH_2	J_{CP}	J_{CPP}	δ	$\text{NCH}_2/3$	J_{CNP}	J_{CNPP}	δ	NCH_2CH_3	J_{CCNP}	Lit.
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$					+38	19						96
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCH}_2$					+37	3						97
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{C}$					+52	2 ^{a)}						98
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$					+37	3						96
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+$					+38	4		4				b) d)
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PPPh}_3$					+38	4		3				b) f)
$[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}]\text{CH}_2$	+29	14 ^{e)}			+43	9 ^{a)}			+15	2 ^{a)}		b)
$\underline{\underline{2t}}$	+47	49	10 ^{g)}		+40	2 ^{a)}			+13			c)
$\underline{\underline{2u}}$	nicht lokalisierbar				+46	1 ^{a)}			+67	4 ^{a)}		b)

a) ψ -Triplet, b) isolierte Substanz in CDCl_3 c) Reaktionslösung aus V82

d) A-Teil eines $\text{AXX}'\text{Y}$ -Systems, e) t, f) dd, g) dt.

Die Kopplung zwischen dem ipso-Kohlenstoff und Phosphor ist in den Triphosphenium-Ionen (nach dem unkoordinierten PPh_3) am kleinsten. Im Vergleich mit den anderen in Tab.13a aufgeführten Verbindungen scheint diese J_{PC} von der Elektronegativität des weiteren Bindungspartners am Phosphan abzuhängen: mit steigender Elektronegativität dieses Partners nimmt J_{PC} in der angegebenen Reihenfolge zu.

nicht koord.	< P	< C,H	< Cl	< N,O
12	72	85-97	101	105 [Hz]

3.5 Molekülstrukturen

Wird eine gesättigte Lösung von AlCl_4^- in CH_2Cl_2 bei 3°C aufbewahrt, so entstehen in ihr Einkristalle von $\text{AlCl}_4^- \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, die für die Röntgenstrukturanalyse* geeignet sind.

$\text{AlCl}_4^- \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $a = 3369.0(7)$, $b = 930.9(1)$, $c = 2420.4(2)$ pm, $Z = 8$, $\rho_x = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (Multan, P. Main) gelöst und zu $R = 0.091$, $R_w = 0.080$ für 3222 unabhängige Reflexe ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $20 \leq 115^\circ$, $F_0^2 \geq 2.5\sigma(F_0^2)$), empirische Absorptionskorrektur verfeinert. Aus Kapazitäts-

* Diese und weitere Strukturuntersuchungen stammen - wenn nicht anders vermerkt - von Prof. Dr. W. S. Sheldrick an der Universität Kaiserslautern.

gründen konnten nur die Cl-, P- und Al-Atome anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der H-Atome von zehn Benzolringen wurden geometrisch berechnet, die der übrigen zwei blieben unberücksichtigt. Verhältnis Parameter : Reflexen: 0.15.

Im Kristall liegen zwei unabhängige Kationen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+$ vor. Der PP-Bindungsabstand und der Winkel am zentralen Phosphor eines der beiden Kationen sind in Abb.7 eingetragen; die Werte des anderen Kations sind in Tab.22, Kap. 5.5 mit aufgenommen. Die Winkel mit 102.2° bzw. 103.0° stellen für acyclische Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors die Norm dar (zwischen 95 und 115° , vgl. Tab.3 Anhang, Kap.8). Nur $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoPC}(\text{SiMe}_3)_2$ besitzt als bisher einzige Verbindung am zweifachkoordinierten Phosphor eine lineare Struktur⁹⁹. Die Bindungsabstände liegen mit 213 pm ziemlich genau in der Mitte einer PP-Einfach- und einer PP-Doppelbindung.

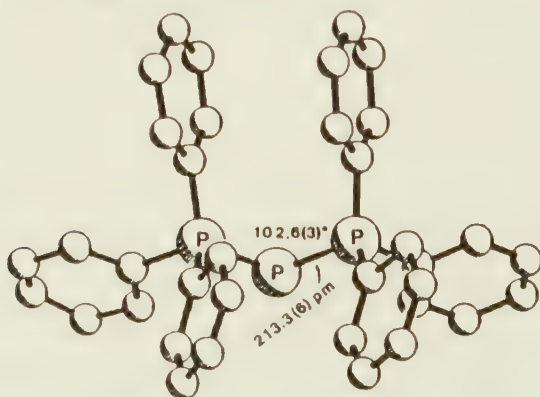


Abb.7: Struktur von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+$ im Kristall $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

$(\underline{\underline{2v}})_2 \text{SnCl}_6^{2-} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ gewinnt man kristallin aus einer gesättigten Lösung von $(\underline{\underline{2v}})_2 \text{SnCl}_6^{2-}$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. $(\underline{\underline{2v}})_2 \text{SnCl}_6^{2-} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1165.5(2)$, $b = 1317.4(3)$, $c = 1098.2(6)$ pm, $\alpha = 100.38(2)$, $\beta = 98.55(3)$, $\gamma = 68.20(20)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde zu $R = 0.042$, $R_w = 0.040$ für 4091 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $2\theta \leq 50^\circ$, $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0^2)$)¹ verfeinert.

Der Fünfring des Kations hat Briefumschlagkonformation mit einem C-Atom außerhalb der frei gewählten P_3C -Ebene. Die Bindungsabstände und die Winkel im Fünfring sind in Abb.8 eingezeichnet.

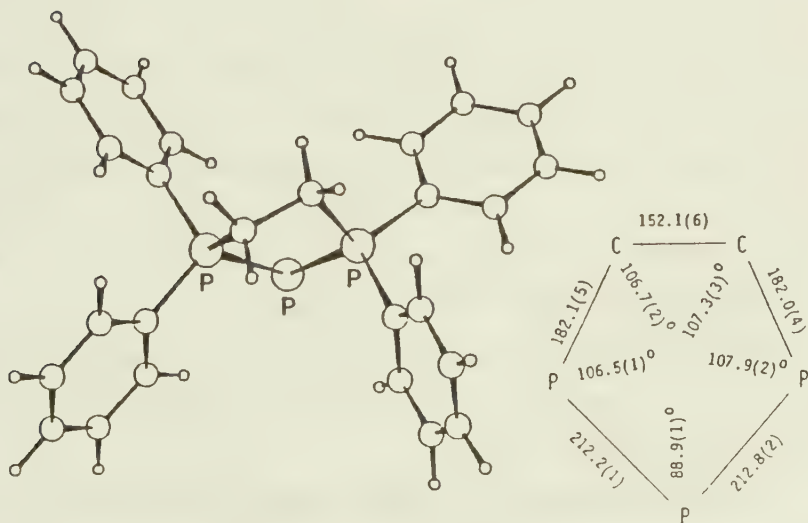


Abb.8: $\underline{\underline{2v}}$ im Kristall $(\underline{\underline{2v}})_2 \text{SnCl}_6^{2-} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Der PP-Bindungsabstand ist mit 212.5 pm unverändert zu dem Abstand in $\underline{\underline{2ee}}$. Ähnlich große Winkel von 88.9° am zweifach koordinierten Phosphor wie in $\underline{\underline{2v}}$ werden auch sonst bei Fünfringverbindungen wie den Di- oder Triazaphospholen¹⁰⁰ beobachtet. Wesentlich kleinere Winkel werden nur am dreifachkoordinierten Phosphor in Dreiringen gemessen, vor allem in einem Phosphiren mit 41.8° ¹⁰¹.

Für den PPP-Winkel kann man sicher eine ähnliche Flexibilität erwarten, wie man sie in den Diphosphankomplexen des Kohlenstoffs und Stickstoffs findet. Im Hexaphenylcarbodiphosphoran wurden bisher die Winkel 130, 132 und 144° gemessen⁷⁴. Die Extremwerte der Carbodiphosphorane liegen bei 117° in $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{C}$ ¹⁰² und 180° in $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{C}$ ⁹⁸. Im Hexaphenylbisphosphaniminium-Ion findet man Winkel zwischen 137° und 180° . In diesen beiden Verbindungsklassen sind die PC-bzw. die PN-Bindungen deutlich kürzer als die Einfachbindungslängen PC = 184 pm und PN = 175-180 pm. Mit 158.4 pm für die PC-Bindung in $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{C}$ werden sogar die Werte der CP-Doppelbindungen (168-175 pm) in den Phosphaalkenen und Diazaphospholen unterboten. Die PN-Bindung in den Bisphosphaniminium-Ionen (153-159 pm) ist ähnlich lang wie die PN-Doppelbindung (155 pm) in einem Aminoiminophosphan¹⁰³.

Die hinreichend große Zahl an Strukturuntersuchungen ermöglicht die Aussage, daß sich mit einer Aufweitung des PEP-Winkels die PE-Bindungen verkürzen (Abb.9).

Rechnungen an dem hypothetischen Carbodiphosphoran $\text{H}_3\text{P}-\text{C}-\text{PH}_3$ ¹⁰⁴ ergaben, daß der günstigste PCP-Winkel 113° beträgt, der geringe Energieaufwand von 5.3 kcal/mol jedoch genügt, um den Winkel auf

140° aufzuweiten. Die Molekülgeometrie kann sich also leicht den Anforderungen eines Kristallgitters anpassen. Für $\text{H}_3\text{P}-\text{N}-\text{PH}_3^{+64}$ wurde als Winkel 138°, für $\text{H}_3\text{P}-\text{P}-\text{PH}_3^{+64}$ 103° berechnet. Die Bindungsverkürzung der PN- und PP-Bindung gegenüber der jeweiligen Einfachbindung resultiert aufgrund dieser Rechnungen nicht aus einer Delokalisierung eines freien Elektronenpaares des Zentralatoms auf die Nachbaratome entsprechend A, sondern aus elektrostatischer Anziehung entsprechend B (Kap. 3.1).

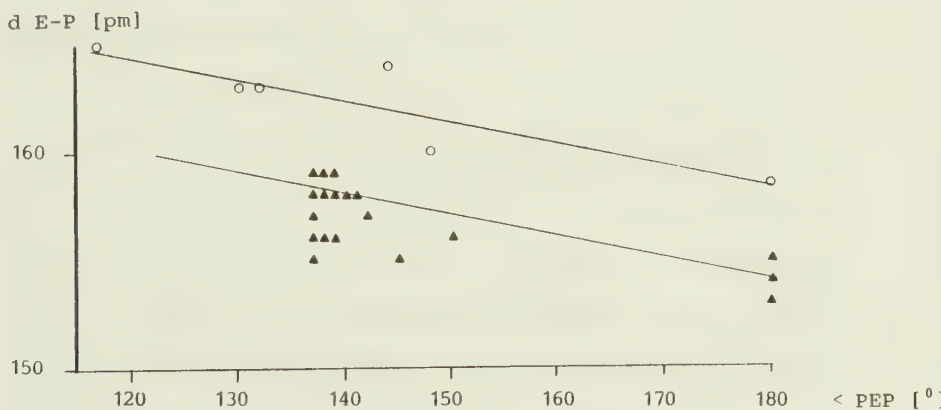


Abb. 9: Korrelation der Bindungslänge CPO und NP▲ gegen den Bindungswinkel in $(\text{R}_3\text{P})_2\text{C}$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{N}^+$.

Weitere Strukturuntersuchungen zu Triphosphenium-Ionen liegen nicht vor. Aus einer gesättigten Lösung von $\underline{\underline{2mm}} \text{ AlCl}_4^-$ in CH_2Cl_2 entstehen zwar Kristalle von $\underline{\underline{2mm}} \text{ AlCl}_4^-$, deren Struktur konnte jedoch nur zu $R \sim 0.20$ verfeinert werden. Deshalb ist keine Strukturdiskussion möglich, die den Einfluß der Aminogruppen auf die Geometrie der Triphosphenium-Ionen behandelte.

3.6 Phosphanbasizität gegenüber P^+

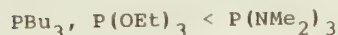
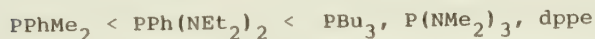
In Kap. 2 wurde der Phosphanaustausch an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+$ als wertvolle Darstellungsmöglichkeit für weitere Triphosphenium-Ionen vorgestellt. Um nun die Basizität von Phosphanen gegenüber P^+ einordnen zu können, wurde an einigen ausgewählten Triphosphonium-Ionen der Phosphanaustausch untersucht.

Versuchsübersicht $(\text{R}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + 2 \text{PR}'_3$

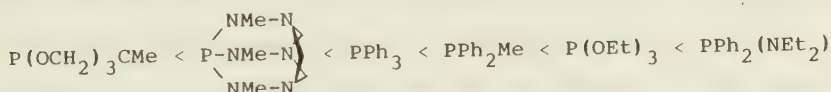
$(\text{R}_3\text{P})_2\text{P}^+$	PR'_3	
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{P}^+$	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$:	68
$(\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P})_2\text{P}^+$	PPhMe_2 :	69, $\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$: 70, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$: 71
$\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhP}\}_2\text{P}^+$	PBu_3 :	72, PPhMe_2 : 73, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$: 74,
	dppe :	85
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+$	PBu_3 :	75, $\text{P}(\text{OEt})_3$: 76
$[(\text{EtO})_3\text{P}]_2\text{P}^+$	PBu_3 :	77, PPhMe_2 : 78, $\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$: 79

Anhand der ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen konnte der Austausch oder Nichtaustausch der Phosphane und damit die Basizitäts-

abstufung für das jeweilige konkurrierende Phosphanpaar leicht festgestellt werden:



Zusammen mit den Ergebnissen aus den Austauschreaktionen an 2ee (Kap. 2) ergibt sich die Phosphan-Reihenfolge mit steigender Basizität gegenüber P^+ :



Ein detaillierter Vergleich mit anderen Basizitätsskalen ist nur schlecht möglich, da etwa die Skala gegenüber BH_3 ($\text{PR}_3 < \text{P}(\text{OR})_3 < \text{P}(\text{NR}_2)_3$ ¹⁰⁵), wie auch gegenüber H^+ ($\text{PPh}_3 < \text{PPh}_2\text{R} < \text{PPhR}_2 < \text{PR}_3$ ¹⁰⁶) nicht so viele Phosphane erfaßt und die Substitutionsgleichgewichte an Übergangsmetallkomplexen, untersucht an $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$, weitgehend von sterischen Faktoren geprägt sind¹⁰⁷. Der Basizitätsabfall von $\text{P}(\text{OEt})_3$ und $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ zu $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}$ und 3n liegt in der geringen Flexibilität dieser Käfigphosphane, die eine Winkelaufweitung am Phosphor zum Tetraederwinkel bei Vierfachkoordination nicht zuläßt¹⁰⁸.

3.7 Stabilitätsabstufungen

In Kap. 1.3 wurde bereits auf die mutmaßliche Zerfallsreaktion der Triphosphenium-Ionen eingegangen und dabei wie auch in Kap. 1.4 festgestellt, daß diese Zerfallsreaktion eine Weiterreduktion des P^+ aus den Triphosphenium-Ionen ist und daß freie Chlorid-Ionen dafür verantwortlich sind. Hier nun soll auf die Stabilität der Triphosphenium-Ionen gegenüber diesem Zerfall in Abhängigkeit von Phosphanliganden eingegangen werden.

Um eine qualitative Aussage treffen zu können, wurden gleichkonzentrierte getrennte Lösungen von $\underline{bb}$, $\underline{cc}$, $\underline{dd}$, $\underline{ee}$ $AlCl_4^-$ hergestellt und jeweils die zeitliche Abnahme der Konzentration bei Raumtemperatur mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie beobachtet, V90, und zu der Grafik in Abb.10 ausgewertet.

$c[\text{mol/L}]$

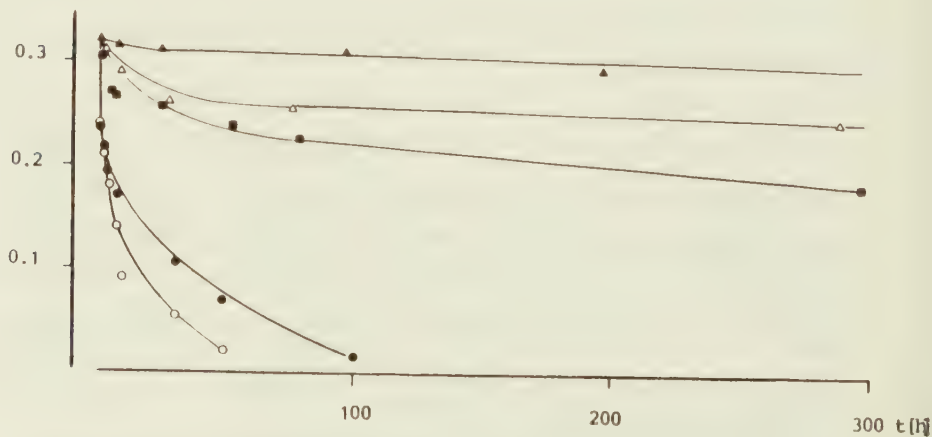


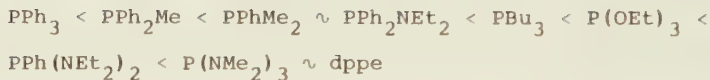
Abb.10: Zerfallsgeschwindigkeiten von $(Ph_3P)_2P^+O$, und mit zwei Moläquivalenten PPh_3 von $(Bu_3P)_2P^+$ ▲, $(Me_2PhP)_2P^+$ △, $(MePh_2P)_2P^+$ ■ und $(Ph_3P)_2P^+$ ●. $C_0 = 0.321 \text{ mol/l}$.

Der Vergleich der beiden Kurven für den Zerfall von $\underline{\underline{e}}\underline{\underline{e}}\underline{\underline{e}}\text{AlCl}_4^-$ ohne und mit zwei zusätzlichen Moläquivalenten PPh_3 zeigt, daß eine höhere Konzentration an PPh_3 die Zerfallsreaktion verlangsamt.

Der Zerfall von $\underline{\underline{g}}\underline{\underline{g}}\underline{\underline{g}}$, $\underline{\underline{h}}\underline{\underline{h}}$ wurde nicht wie oben untersucht; er reiht sich vom optischen Eindruck her zwischen den von $\underline{\underline{b}}\underline{\underline{b}}\underline{\underline{b}}$ und $\underline{\underline{c}}\underline{\underline{c}}\underline{\underline{c}}$ ein, da sich oranger Niederschlag von "Phosphorsubchlorid" in Lösungen dieser beiden Triphosphenium-Ionen ähnlich langsam wie bei $\underline{\underline{b}}\underline{\underline{b}}\underline{\underline{b}}$ und $\underline{\underline{c}}\underline{\underline{c}}\underline{\underline{c}}$ abscheidet. Besitzt ein Triphosphenium-Ion einen Phosphanliganden mit zwei Aminogruppen ($\underline{\underline{e}}\underline{\underline{i}}$, $\underline{\underline{e}}\underline{\underline{j}}$), zerfällt es bei Raumtemperatur nicht. Hexaminovertreter ($\underline{\underline{k}}\underline{\underline{k}}\underline{\underline{k}}$, $\underline{\underline{l}}\underline{\underline{l}}\underline{\underline{l}}$) überstehen sogar thermische Belastungen von 120°C über einen längeren Zeitraum (5 d) ohne Schaden, $\underline{\underline{k}}\underline{\underline{k}}\underline{\underline{k}}$ auch eine hohe Konzentration an freiem Chlorid (V91). Mit $\text{P}(\text{OEt})_3$ als Liganden ist der Zerfall des unsymmetrischen $\underline{\underline{e}}\underline{\underline{e}}\underline{\underline{p}}$ bei Raumtemperatur etwa vergleichbar schnell wie der von $\underline{\underline{c}}\underline{\underline{c}}\underline{\underline{c}}$, der des symmetrischen $\underline{\underline{p}}\underline{\underline{p}}\underline{\underline{p}}$ bleibt bei Raumtemperatur aus.

Die cyclischen Triphosphenium-Ionen $\underline{\underline{t}}$, $\underline{\underline{u}}$, $\underline{\underline{v}}$, $\underline{\underline{25}}$, $\underline{\underline{29}}$ und $\underline{\underline{31}}$ überstehen Temperaturen von 120°C, während $\underline{\underline{26}}$ bei Raumtemperatur selbst für den ^{31}P -NMR-spektroskopischen Nachweis zu instabil ist.

Mit diesen Ergebnissen läßt sich eine Reihenfolge der Phosphanliganden formulieren, in der die Stabilität der Triphosphenium-Ionen gegen den Zerfall ansteigt:



Diese Stabilitätsreihe verläuft ziemlich parallel zur Basizitätsreihe der Phosphanen gegenüber P^+ in Kap. 3.6. Je basischer also das Phosphan ist, desto stabiler ist das entsprechende Triphosphenium-Ion: Die auffallende Stabilisierung durch Ethoxy- und besonders durch Aminoreste läßt sich mit deren +M-Effekt erklären, der die Donoreigenschaften des Phosphans erhöht; die Diphosphane stabilisieren aufgrund ihres Chelateffekts.

3.8 Intramolekulare Substitution in 25

In Kap. 2.2 wurde das Triphosphenium-Ion 25 vorgestellt. Dieses bietet Einblick in den Mechanismus der nukleophilen Substitution am zentralen Phosphor der Triphosphenium-Ionen. Ein eindeutiges, auf den Grundzustand 25 hinweisendes ^{31}P -Spektrum erhält man nur bei tiefen Temperaturen (-75°C , Abb.11a). Mit Temperaturerhöhung erfahren die ^{31}P -Spektren Veränderungen (Abb. 11b-f), die sich auf einen dynamischen Austausch zurückführen lassen. Am stärksten sind davon die Signale C und D der terminalen Phosphanfunktionen betroffen: sie verbreitern sich, sind ab -6°C nicht mehr zu beobachten und tauchen bei höheren Temperaturen (Abb.11f) als gemeinsames Signal mit gemittelter

Verschiebung und Kopplung zu P_B wieder auf. Das Signal A der mittleren Phosphanfunktion und das Hochfeldsignal B behalten ihre Lage und die Aufspaltung, die durch die Kopplung J_{AB} verursacht wird, bei; anstelle der Dublettaufspaltung durch die Kopplungen J_{AC} und J_{AD} bzw. J_{BC} und J_{BD} beobachtet man Triplettaufspaltungen mit gemittelten Kopplungskonstanten. Die Phosphoratome C und D erscheinen aufgrund ihrer Signalveränderung und ihrer Kopplungen zu den Phosphoratomen A und B im Zeitmittel äquivalent; sie tauschen in einem mobilen Gleichgewicht $\underline{25} \rightleftharpoons \underline{25}'$ ihre Rollen. Für die Beteiligung der Achtringstruktur $\underline{26}$ (s. Gl 26, Kap. 2.3) gibt es keine Anzeichen. Die geringe Verschiebungsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur wird auch bei anderen Triphosphonium-Ionen beobachtet (s. Tab.14).

Als Mechanismus für den Austausch bietet sich eine intramolekulare nucleophile Substitution am zweifachkoordinierten Phosphor an. Dabei bleibt dieser gleich einem Punchingball an P_A gebunden und schwingt zwischen P_C und P_D hin und her. Der Bicyclus $\underline{27}$ in Gl 26 bildet den Übergangszustand bzw. die Zwischenstufe der Substitution. Wahrscheinlich ist das Substitutionszentrum in $\underline{27}$ T-förmig (ψ -trigonal-bipyramidal) umgeben, wobei der ein- und aus-tretende Substituent axiale Positionen einnehmen. Die äquatoriale (anellierende Bindung) bleibt davon unberührt. Da der Winkel in $\underline{25}$ wie in $\underline{2v}$ bei 89° liegen sollte und die ideale T-Koordination einen 90° -Winkel verlangt, ist der Übergang $\underline{25} \rightarrow \underline{27}$ ohne nennenswerte Reorganisation des Fünfrings möglich. Ein solcher Mechanismus schließt sich eng an der nucleophilen Substitution am pyramidalen⁸¹ und am tetraedrischen¹¹⁰ Phosphor an.

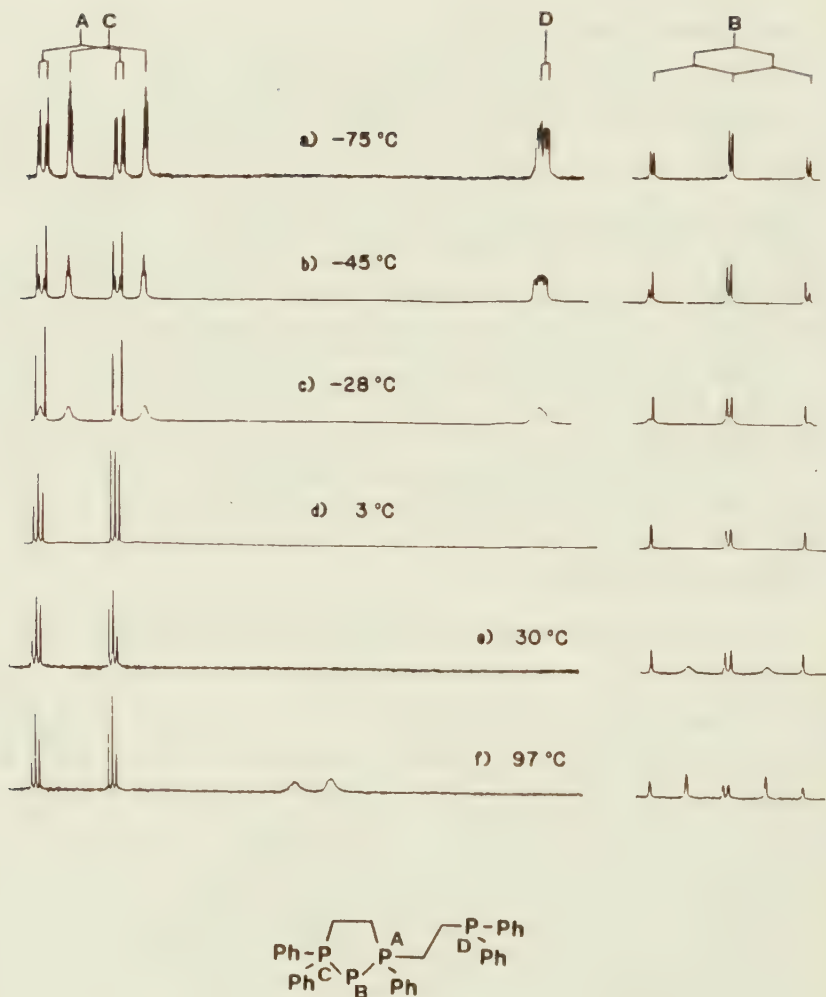


Abb.11: Beobachtete $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 25 (a,b,c in CH_2Cl_2 , d,e,f in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$).

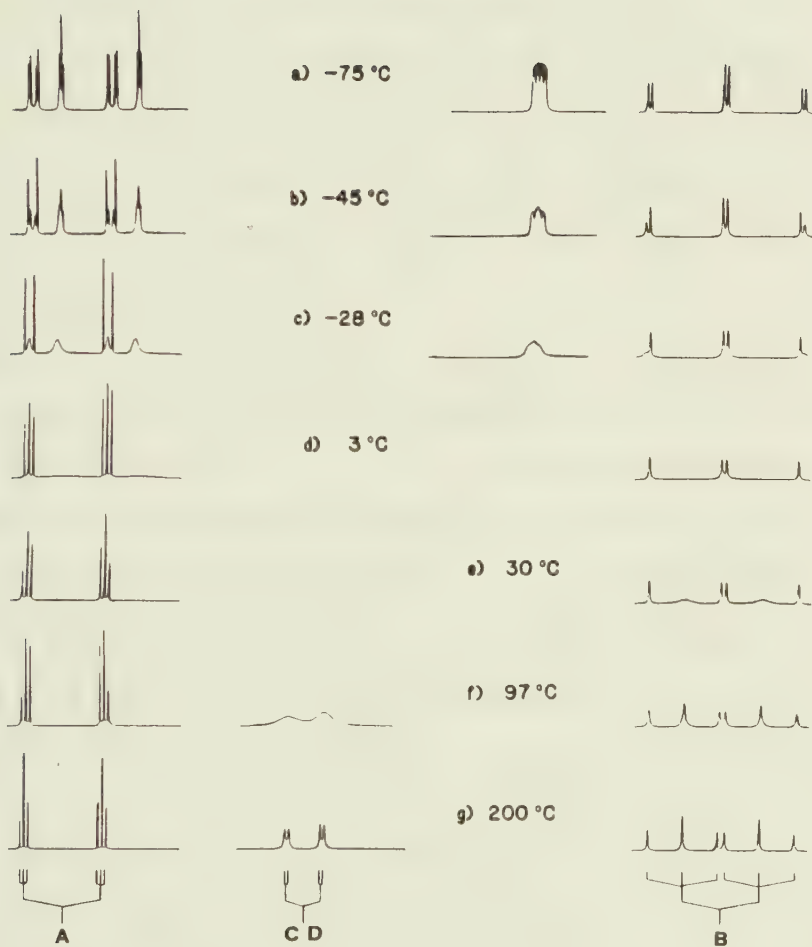


Abb.12: Berechnete $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 25 (DNMR5¹⁰⁹).

Eine mit 27 vergleichbare Situation kennt man für den Schwefel in den eingehend untersuchten Trithiapentalenen 32, X = S, und verwandten Systemen und für den Phosphor in dem Bicyclus 33¹¹¹.



32



33

Im Gegensatz zu 25 $\rightleftharpoons$ 27 bildet in 33 die Bindungssituation 10-P-3¹¹¹ den Grundzustand; das Absenken der Meßtemperatur auf -90°C liefert keinen Hinweis für die Beteiligung einer unsymmetrischen Form mit 8-P-2.

Für 29 beobachtet man auch bei 120°C keine Verbreiterung der ³¹P-NMR-Signale. Selbst bei dieser Temperatur ist der identische Austausch noch langsam, der die drei Phosphanfunktionen äquivalent erscheinen ließe. Anders als in 25 kann hier das Seitenketten-Phosphan keine trans-Stellung zu einem koordinierten Phosphan im Ring einnehmen, eine T-förmige Koordination als Übergangszustand ist nicht möglich.

Ebenso läßt der intermolekulare Fall keine Anzeichen eines raschen Austausches erkennen: eine gemeinsame Lösung von 2ee und PPh₃ weist im ³¹P-Spektrum getrennte Signale für das koordinierte und das freie Phosphan auf. Die temperaturabhängige Zerfallsreaktion von 2ee verhindert es, den identischen Phosphanaustausch bei erhöhten Temperaturen zu beobachten. Beispiele für die nucleophile Substitution am zweifachkoordinierten Phosphor liefern

neben weiteren Ligandenaustauschreaktionen an Triphosphenium-Ionen (Kap. 4.3 und 4.4) die Substitution am $\text{P}(\text{CN})_2^{-67}$, die präparativ wichtige Cl-Substitution in P-Chlorphosphaalkenen¹¹² und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Substitutionen in Aminoiminophosphanen¹¹³. Ein weiteres Beispiel bietet der Phosphanaustausch im λ^3, λ^5 -Diphosphen $\text{Me}_3\text{P}=\text{PCF}_3$ ¹¹⁴, für den bereits ein T-förmiger Übergangszustand angenommen wurde, allerdings mit einer cis-Anordnung von ein- und austretendem Phosphan. Dies läßt sich nicht mit dem Ergebnis an 25 vereinbaren.

Die ^{31}P -Spektren, die von 25 bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, lassen sich mit Hilfe des Rechenprogramms DNMR5¹⁰⁹ simulieren. Aus der Simulation von sieben Spektren im Temperaturbereich von -55 bis -15°C (Beispiele: Abb.12b,c) wurden die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten des Austausches $\text{25} \rightleftharpoons \text{25}'$ ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Abb.13) läßt die Aktivierungsparameter berechnen zu:

$$\Delta H^\ddagger = 9.6 \text{ (Standabweichung 0.3) kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -9.9 \text{ (Standabweichung 1.3) cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Mit diesen Werten können die Geschwindigkeitskonstanten für höhere Temperaturen extrapoliert und die experimentellen Spektren im Temperaturbereich von 0 bis 100°C und für den experimentell nicht erreichbaren Hochtemperaturgrenzfall bei 200°C simuliert werden (Abb.12d,e,f,g). Die negative Aktivierungsentropie bestätigt den assoziativen Reaktionsverlauf.

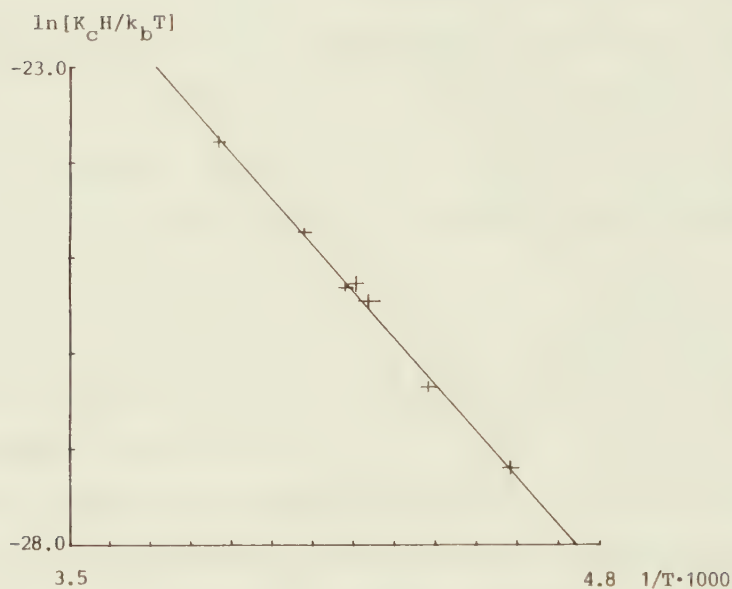


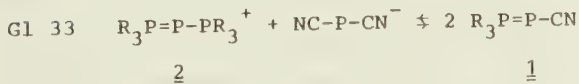
Abb.13: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k ($\underline{\underline{25}}$ & $\underline{\underline{25'}}$): Graphische Darstellung der Berechnung von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ mit dem Programm ACTPAR¹¹⁵.

4. Triphosphenium-Ionen: Ausgangssubstanzen für weitere P(I)-Verbindungen

Kap. 2 befaßte sich mit der Darstellung von Triphosphenium-Ionen a) auf dem Weg der Metathese zweier symmetrischer Triphosphenium-Ionen, b) auf dem Weg der Substitution der Phosphanliganden durch andere Phosphane. Die Leichtigkeit, mit der diese Reaktionen ablaufen, führt zu der Fragestellung, ob sich diese Reaktionen für die Synthese weiterer Phosphor(I)-Komplexe nutzbar machen lassen, in denen anstelle von Phosphanen andere Liganden an P^+ gebunden sind.

4.1 Metathesen von Triphosphenium-Ionen mit Dicyanphosphid

Setzt man die in der Versuchsübersicht angegebenen Triphosphenium-Ionen mit 18-Krone-6-Kalium-dicyanphosphid um, so entstehen gemäß der Gl 33 quantitativ die $1\lambda^5, 2\lambda^3$ -2-Cyandiphosphene 1b, c, m. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion von 2kk mit $P(CN)_2^-$ zu 1k beträgt 0.13.



Versuchsübersicht zu $(R_3P)_2P^+ + P(CN)_2^-$

$(Bu_3P)_2P^+$	$(Me_2PhP)_2P^+$	$[(Me_2N)_3P]_2P^+$	$(Morph_3P)_2P^+$
95	96	97	98

Die Identität der Cyandiphosphene ergibt sich aus den ^{31}P -NMR-Daten (Tab.15). $\delta^{31}\text{P}$ des zentralen Phosphors liegt, wie es schon bei den unsymmetrischen Triphosphenium-Ionen beobachtet wurde, etwa in der Mitte der Verschiebungen, die der zentrale Phosphor in den jeweiligen Ausgangssubstanzen besitzt. Die Cyandiphosphene sind abgesehen von 1b für eine Isolierung nicht hinreichend stabil: 1c zersetzt sich vermutlich entsprechend der Gleichung



wobei das wahrscheinlich polymere Cyanphosphiniden $(\text{PCN})_n$ als orange-brauner Niederschlag ausfällt; 1m zersetzt sich innerhalb eines Tages in einer Redoxreaktion zu PMorph_2CN , PMorph_3 und einer nicht näher untersuchten unlöslichen Substanz, etwa nach der Gl 34



Auf die Identität des Dimorpholincyanphosphans (und weiterer Aminocyanphosphane, Kap. 4.3) wurde aufgrund eines Vergleichs von $\delta^{31}\text{P}$ geschlossen (Tab.15).

Die ^{13}C -Verschiebung des Cyankohlenstoffs konnte nur von dem hinreichend stabilen 1b gemessen werden: $\delta = +127.4$, $J_{\text{CP}} = 135.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{CPP}} = 25.4 \text{ Hz}$. $\delta^{13}\text{C}$ schließt sich damit an die Werte der übrigen Cyanphosphiniden-Verbindungen (δ zwischen 125 und 140^{67}) an und ist von den Werten der Cyanphosphane und Cyanphosphide ($\delta = 110$ bis 122) deutlich abgesetzt; $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ist dagegen verhältnismäßig groß (sonst in LPCN zwischen 100 - 105 Hz^{67}).

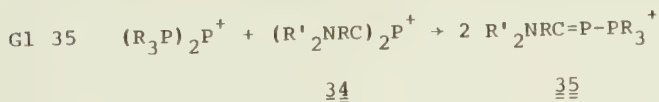
Tab. 15 ^{31}P -NMR-Daten von $\text{R}_3\text{P}=\text{P}-\text{CN}$ und PR_2CN

PR_3	$\delta (\text{R}_3\text{P}=\text{P}-\text{CN})$		$\text{J}_{\text{PP}} [\text{Hz}]$	$\delta (\text{PR}_2\text{CN})$
	P_A	P_B		
PBu_3	+40	-216	412	
PPhMe_2	+25	-189	417	
$\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$	+92	-184	441	+57*
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	+106	-207	427	+67 (+67 ¹¹⁶)
PMorph_3	+93	-208	450	+57

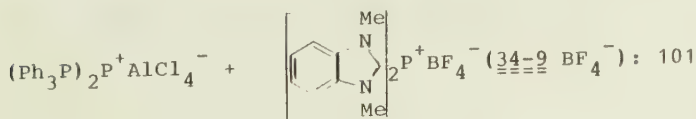
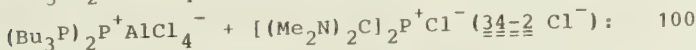
* $\text{PPhCN}(\text{NEt}_2)$

4.2 Weitere Metatheseversuche

Die Metathesereaktion zwischen Triphosphenium-Ionen und Phosphaallylkationen 34 sollte zu den Phosphoranylphosphamididen bzw. -harnstoffen 35 entsprechend Gl 35 führen.

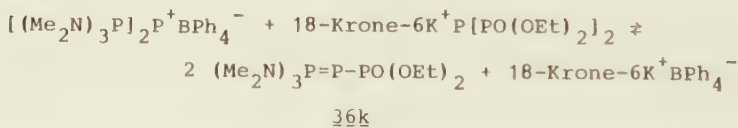


Versuchsübersicht



In den Beispielen der Versuchsübersicht wird jedoch der gewünschte Ligandenaustausch nicht beobachtet. Das Ausbleiben kann daran liegen, daß die Aktivierungsenergie für den Ligandenaustausch hier sehr hoch ist oder daß von der Thermodynamik her die symmetrischen Ausgangsverbindungen begünstigt sind. In den vergleichbaren Umsetzungen des vorigen Kapitels oder von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit 34-9 findet der Ligandenaustausch unter noch milderen Bedingungen und sehr rasch statt, so daß hier wahrscheinlich das zweite, thermodynamische Argument zutrifft.

Auch beim Metatheseversuch vom Triphosphenium-Ion 2kk mit Bisdiethylphosphitophosphid (V102) wird kein Ligandenaustausch nach



beobachtet. Die oben angeführte Begründung für das Ausbleiben der Reaktion läßt sich hier übernehmen, wenn auch bereits mit PBu_3 der Vertreter 36b⁵⁴ über die Reduktion von P(III)-Verbindungen dargestellt wurde und 36b anscheinend gegen Dismutieren stabil ist.

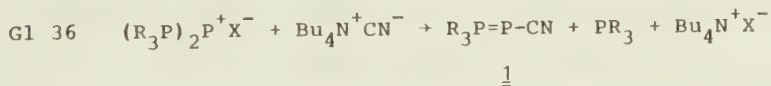
4.3 Nucleophile Substitution an Triphosphenium-Ionen mit Cyanid

Bei den Substitutionen an Triphospheniumtetrachloroaluminaten muß man mit Konkurrenzreaktionen des Nucleophils mit dem Tetrachloroaluminat oder dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 rechnen. Mit Phos-

phanen (vgl. Kap. 2) ist die Reaktion an P^+ begünstigt. Anionische Nucleophile wie etwa PR_2^- wurden wegen der obigen Erwartung nur mit $\underline{\underline{2kk}} BPh_4^-$ umgesetzt, das auch in THF löslich ist (Kap. 4.4).

Cyclohexylisocyanid wirkt praktisch nicht auf Triphosphenium-Ionen ein (Umsetzung mit $\underline{\underline{2ee}} AlCl_4^-$: V113, mit $\underline{\underline{2kk}} AlCl_4^-$: V114). 2,2'-Bipyridyl substituiert in $\underline{\underline{2kk}} AlCl_4^-$ (V116) nicht $P(NMe_2)_3$; bei $\underline{\underline{2ee}} AlCl_4^-$ (V115) führt es zu dessen Zerstörung unter Niederschlagsbildung und Freisetzen von PPh_3 . Im Fall dieses auf Chlorid besonders empfindlichen Triphosphenium-Ions setzt 2,2'-Bipyridyl offenbar durch Reaktion mit $AlCl_4^-$ genügend Chlorid für die Zerfallsreaktion frei (vgl. Kap. 1.4).

Setzt man Tetrabutylammoniumcyanid äquimolar mit Triphosphenium-Ionen um (Versuchsübersicht), so entstehen die bereits von den Metathesen (Kap. 4.1) bekannten $1\lambda^5, 2\lambda^3$ -2-Cyandiphosphene, Gl 36.



Versuchsübersicht $(R_3P)_2P^+X^-/X'^- + n Bu_4N^+CN^-$ $X^- = AlCl_4^-$
 $X'^- = BPh_4^-$

$n = 1$ $(Bu_3P)_2P^+X^-$: 103 $(Ph_3P)_2P^+X^-$: 104 $[(Et_2N)_2PhP]_2P^+X^-$: 105
 $(Morph_3P)_2P^+X^-$: 107

$n = 2$ $[(Me_2N)_3P]_2P^+X'^-$: 106 $dppeP^+X^-$: 108

$\underline{1e}$ wird im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht beobachtet. $\underline{2ee}$ wird vielmehr weitgehend unter Niederschlagsbildung und Freisetzen von PPh_3 zerstört, wahrscheinlich aufgrund der gleichen Ursache wie bei 2,2-Bipyridyl (s.o.). Ein kleiner Teil von $\underline{2ee}$ wird in $\text{P}(\text{CN})_2^-$ überführt.

Bei den Cyandiphsphenen $\underline{1i}$ und $\underline{1m}$ läuft wieder die in Kap. 4.1.1 beschriebene Zersetzung nach Gl 34 ab, aber auch bei der Umsetzung von $\underline{2kk}$ mit zwei Moläquivalenten $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ entsteht Diaminocyanphosphan.

Aus $\underline{2v}$ entsteht nach Gl 37 $\text{P}(\text{CN})_2^-$.



4.4 Substitution mit anderen Anionen

Substitutionen mit weiteren anionischen Liganden wurden mit dem in Ethern handhabbaren $\underline{2kk} \text{ BPh}_4^-$ untersucht.

Versuchsübersicht zur Reaktion $\underline{2kk} \text{ BPh}_4^- + n \text{ M}^+\text{Nu}^-$

	LiPPh_2	LiOPPh_2	$\text{NaOP}(\text{OEt})_2$	LiSnPh_3
$n = 1$	109			112
$n = 2$	109	110	111	

Mittels der ^{31}P -NMR-Spektroskopie wird sichtbar, daß auch die Anionen Diphenylphosphid, Diphenylphosphinit und Triphenyl-

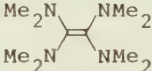
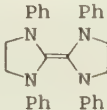
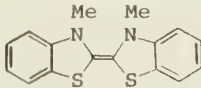
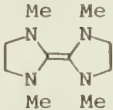
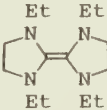
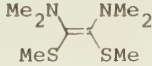
Tab.16 ^{31}P -NMR-Daten von P(III)-Verbindungen, dargestellt durch
nucleophile Substitution in BPh_4^- .

	$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$	$\delta^{31}\text{P}_{\text{B,C}}$	$J_{\text{PP}}, J_{\text{SnP}} [\text{Hz}]$
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}=\text{P}_\text{B}-\text{P}_\text{C}\text{Ph}_2$	+101	B -163 C -26	AB 550 AC 93 BC 241
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}=\text{P}_\text{B}-\text{Sn}_\text{X}\text{Ph}_3$	+106	-299	AB 590 AX 108/105* BX 1256/1201*
$(\text{Ph}_2\text{P}_\text{A})_2\text{P}_\text{B}^-\text{Li}^+$ Lit. 117	+13 +11	-102 -105	329 322
$(\text{Ph}_2\text{OP}_\text{A})_2\text{P}_\text{B}^-\text{Li}^+$ Lit. 61	+59 +59	-127 -128	402 402

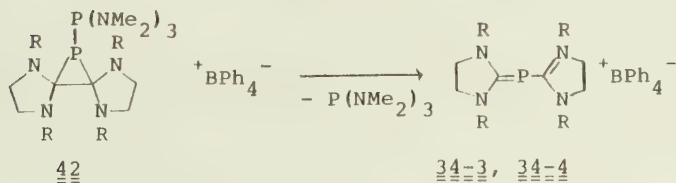
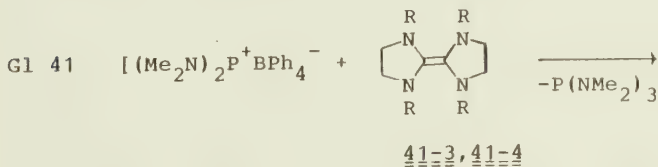
* $J_{119}\text{Sn}^{31}\text{P} / J_{117}\text{Sn}^{31}\text{P}$

4.5 Einschiebung von P^+ in die CC-Doppelbindung elektronenreicher Alkene

Versuchsübersicht zur Reaktion $(R_3P)_2P^+ + R'_2NRC=CRNR'_2$

			
<u>41-2</u>	<u>41-6</u>	<u>41-8</u>	
$(Et_2NPh_2P)_2P^+AlCl_4^-$	119	120	121
$[(Me_2N)_3P]_2P^+BPh_4^-$	122	125	127
			
<u>41-3</u>	<u>41-4</u>	<u>41-7</u>	
$[(Me_2N)_3P]_2P^+BPh_4^-$	123	124	126

Die besonders elektronenreichen Alkene 41-3 und 41-4 setzen aus 2kk beim Erwärmen $P(NMe_2)_3$ frei und schieben P^+ in ihre Doppelbindung ein; Gl 41. Die anderen untersuchten elektronenreichen Alkene gehen diese Reaktion nicht ein.



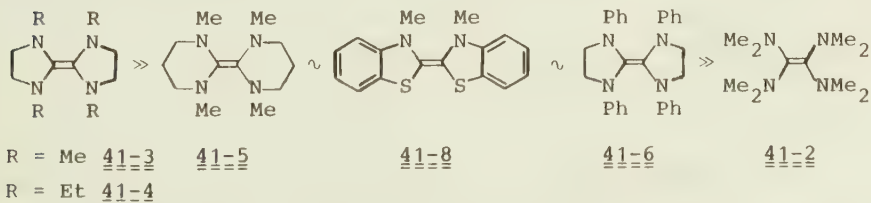
$\underline{\underline{34-4}}$ BPh₄⁻ kristallisiert aus Acetonitril in farblosen, rautenförmigen Blättchen aus. Eine Strukturanalyse gelang jedoch nicht. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen in den wesentlichen Punkten mit denen des $\underline{\underline{34-3}}$ Cl⁻ überein (³¹P-NMR- und ¹³C-NMR-Daten in Tab.17a, ¹H-NMR-Daten in Tab.17b).

Eine vergleichbare Einschiebung des zu P⁺ isoelektronischen Kohlenstoffatoms wird bei der Überführung eines Alkens in ein Allen beobachtet. Der Kohlenstoff entstammt dabei der Reduktion von CBr₄ mit Methyllithium. Die Reaktion läuft wahrscheinlich über die Bildung eines 1,1-Dibromcyclopropan, dessen Reduktion zum Cyclopropylen und anschließende Umlagerung zum Allen¹¹⁸.

In Gl 41 verhalten sich die Alkene wie Carbene, die aus $\underline{\underline{2kk}}$ die Phosphanliganden verdrängen. Aus Kreuzungsversuchen von elektronenreichen Alkene bei 175°C geht jedoch hervor, daß eine Dissoziation der Alkene in Carbene auszuschließen ist - die Kreuzung gelingt erst unter Mitwirkung von Übergangsmetallkomplexen¹¹⁹. Vielmehr wird die Reaktion wahrscheinlich mit dem Übergangszustand $\underline{\underline{42}}$ beschrieben, wie er auch für die vergleichbaren Reaktionen der elektronenreichen Alkene mit Übergangsmetallkomplexen formuliert wird¹²⁰. M. F. Lappert untersuchte diese Reaktionen ausführlich und stellte dabei vier Reaktionsmöglichkeiten fest: a) die Alkene reduzieren den Metallkomplex, b) die Alkene wirken über die Aminogruppen als zweizählige Liganden, c) das Metallzentrum wird in die CC-Doppelbindung unter der Bildung von Carbenkomplexen eingeschoben und d) aus dem Lösungsmittel werden Protonen abstrahiert (es entstehen Amidinium-Ionen).

Zu Möglichkeit a): Die elektronenreichen Alkene sind sehr starke organische Reduktionsmittel; das 1. Ionisierungspotential von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ beträgt 5.85 eV¹²¹ (im Vergleich dazu das von Natrium mit 5.1 eV¹²¹ oder von Triphenylphosphan mit 7.92 eV¹⁰⁷). Sie reduzieren deshalb Metallkomplexe oder CCl_4 (zu $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ¹²²). Letzteres findet seine Entsprechung in der Reduktion des PCl_3 zu Phosphorsubchlorid (V117) oder von PtBuCl_2 zu Tri-tert.-butylcyclotriphosphan (V118). In der Regel werden dabei die Alkene zu Dikationen oxidiert, die C-C-Bindung bleibt erhalten. Besonders spektakulär verläuft die Reaktion mit Sauerstoff: Unter hellgrüner Chemiluminiszenz werden 41-2 bis 41-4 zu hauptsächlich Harnstoff oxidiert¹²³. $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NEt}_2)_2$ kann jedoch bereits kurzzeitig an Luft gehandhabt werden¹²⁰.

Zu Möglichkeit c): Die umfangreichste Chemie diesbezüglich besitzen die Alkene 41-3 und 41-4, in viel geringerem Maß die Alkene 41-5, 41-6 und 41-8. Mit 41-2 entstehen keine Carbenkomplexe, allenfalls Chelatkomplexe¹²⁰ nach Möglichkeit b). Die bei den Carbenreaktionen beobachtete Abstufung (s.u.) erklärt Lappert unter anderem mit den geometrischen Gegebenheiten dieser Alkene.

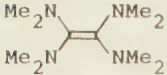
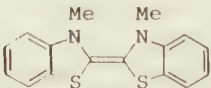
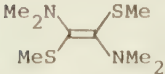
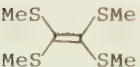


Unter der Annahme, daß die Aminogruppen und die Doppelbindung eine Ebene bilden, errechnet sich für die vicinalen Methylgrup-

pen ein van der Waals-Kontakt in 41-2 von 129 pm, in 41-5 von 163 pm und in 41-3 von 229 pm (der spannungsfreie Abstand zwischen Methylgruppen beträgt 350 pm)¹²⁰. Wenn der gedachte Mechanismus für die Einschiebung zutrifft, so ist der Angriff des Komplexzentrums auf die CC-Doppelbindung in 41-2 sterisch stark behindert, eine Argumentation, die sich für die Reaktion mit Triphosphenium-Ionen übernehmen läßt.

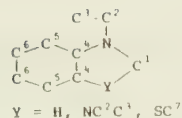
Ersetzt man in 41-2 zwei vicinale Dimethylaminogruppen durch Methylmercaptogruppen, Alken 41-7, könnte die sterische Situation entschärft, die elektronische Situation jedoch noch ausreichend sein. Zum Vergleich stehen die Redoxpotentiale von elektronenreichen Alkenen zur Verfügung (Tab.18). Eine Reaktion mit einem Triphosphenium-Ion im gewünschten Sinn wird jedoch weder mit 41-7 noch mit 41-8 erreicht, selbst wenn das weniger stabile Triphosphenium-Ion 2gg als P⁺-Quelle angeboten wird.

Tab.18 Redoxpotentiale E₁ elektronenreicher Alkene¹²⁴

	<u>41-2</u>	E ₁ -0.75
	<u>41-8</u>	-0.17
	<u>41-7</u>	-0.08
		+0.83

Die Umsetzung von 41-7 mit 2kk führt hauptsächlich zu (Me₂N)₃PS.

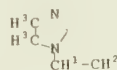
Tab.17a: $\delta^{31}\text{P}$ und $\delta^{13}\text{C}$, J_{PC} von Phosphaallylkationen 34, von den jeweiligen Alkenen 41 und den Amidinium-Ionen in CD_3CN oder in $^*\text{CDCl}_3$.



	$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^{13}\text{C}$ (J_{PC} [Hz])						
			C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵ , C ⁶ , C ⁷		Lit.
	<u>34</u> - <u>1</u> Cl^-	+42							125
	$-\text{H}^+ \text{X}^-$								126
	<u>34</u> - <u>2</u> Cl^-	-22	+195 (79)	+44 (5)					125
	<u>41</u> - <u>2</u>		+132	+41					a)
	$-\text{H}^+ \text{X}^-$		+157	+34			+51		126
	<u>34</u> - <u>3</u> Cl^-	-93	+182 (79)	+35 (9)			+50 (2)		125
	$-\text{H}^+ \text{BPh}_4^-$		+157	+44	+14		+50		V123
	<u>34</u> - <u>4</u> BPh_4^-	-95	+183 (82)	+45 (9)	+13		+48 (3)		V123
	<u>41</u> - <u>4</u>		+127	+57	+14		+57		V123
		-104	+170 (87)	+34 (9)			+135 (2)	C ⁵ +112 (1) C ⁶ +126	127
	<u>34</u> - <u>7</u> Cl^-	+45							125
	<u>41</u> - <u>7</u>		+137, +139 ^{b)}	+42			C ⁷ +16, +17 ^{b)}		a)
	<u>34</u> - <u>8</u> BF_4^-	+26							62

a) Messung des Literaturpräparats, b) E-, Z-Isomer nicht getrennt, c) $\text{X}^- = (\text{CO})_4\text{FeCONR}_2^-$

Tab.17b: $\delta^1\text{H}$ und J_{PH} bzw. J_{HH} [Hz] der Phosphaallylkationen 34-3, 34-4 und des Alkens 41-4.

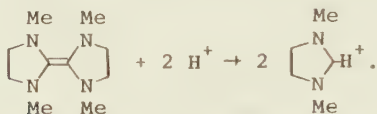


		H^1	H^2	H^3
	<u>34</u> - <u>3</u> BPh_4^-	+2.9		+3.6 (d, 1.7 ^{a)})
	<u>34</u> - <u>4</u> BPh_4^-	+3.4 (dq, 1.2 ^a , 7.2 ^{b)})	+1.1 (q, 7.2 ^{b)})	+3.5 (d, 1.5 ^{a)})
	<u>41</u> - <u>4</u>	+3.0 (q, 7.1 ^{b)})	+1.0 (q, 7.1 ^{b)})	+2.9

a) J_{PCNH} , b) J_{HCCH}

Beim Erhitzen von 41-6 mit 2kk entsteht reversibel das Radikal-kation¹²⁸.

Zu Möglichkeit d): Der Mechanismus, der zu den Amidinium-Ionen führt, wurde von Lappert nicht untersucht. Auch bei der hier vorgestellten Reaktion von 41-4 mit 2kk entsteht neben 34-4 das entsprechende Amidinium-Ion nach



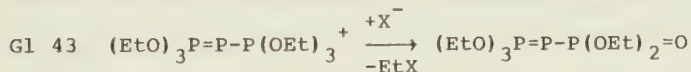
Das Amidinium-Ion kann als BPh₄-Salz isoliert werden (V124). Seine ¹³C-NMR-Daten sind in Tab.17 neben denen der elektronenreichen Alkene und Phosphaallylkationen aufgenommen.

4.6 Reaktionen am Phosphanliganden

Carbodiphosphorane können durch Reaktionen an der Phosphan-Gruppe, etwa durch Chlor/Aminaaustausch¹²⁹, in andere Carbodiphosphorane übergeführt werden; desgleichen ist in noch ausge-dehnterem Maß bei den Bisphosphaniminium-Ionen möglich. Auch bei bestimmten P(I)-Komplexen ist eine Derivatisierung am Liganden mög-lich: Phosphaallylkationen reagieren mit Hydrazinen unter zwei-maliger Aminosubstitution zu 1.2.4-Diazaphospholen⁶³.

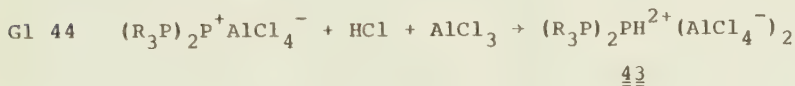
Als stabile funktionelle Triphosphenium-Ionen stehen nur die aminosubstituierten zur Verfügung. Erwärmen von 2kk mit Methyl-hydrazin (V128) oder N,N'-Dimethylhydrazin (V128) führt aber nicht zu einem Austausch.

An hh und pp sind Reaktionen denkbar, in denen die Triphosphenium-Ionen durch Deprotonieren Gl 42 bzw. Entalkylieren Gl 43 in Neutralverbindungen überführt werden, die zu den Diphosphitophosphiden überleiten^{6,60}.



Die Zugabe von Triethylamin zu hh (V129) wie von Tetrabutylammoniumbromid zu pp (V92) führte zur Zerstörung der Triphosphenium-Ionen und Ausfällen von Phosphorsubchlorid, ohne daß die gewünschten Produkte ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisbar waren.

Kap. 5.2) umgesetzt werden, wird der zentrale Phosphor protoniert. Nach Gl 44 entstehen die Triphosphandiium-Ionen 43.



Für einige der untersuchten Triphosphenium-Ionen wirkt sogar Methylenchlorid als HCl-Quelle, das Triphosphandiium-Ion tritt in Konkurrenz zum 2-Chlormethyl-triphosphandiium-Ion auf (Kap. 5.2).

In den ^{31}P -NMR-Spektren sind die Triphosphandiium-Ionen an ihrer großen PH-Kopplungskonstanten erkennbar (Tab.19, Kap. 5.2). Ähnlich große PH-Kopplungskonstanten werden in sekundären Phosphanen mit Acyl-⁵ oder Aminoresten¹³⁰ beobachtet.

43ee $(\text{AlCl}_4^-)_2$ und 43v $(\text{AlCl}_4^-)_2$ kristallisieren in farblosen Stäbchen bei 0 bis +3°C aus. Beide sind gegen Luftkontakt empfindlich und zersetzen sich dann zu orangem Pulver. In Argonatmosphäre kann man sie bei Raumtemp. unzersetzt lagern. Die Struktur von 43ee $(\text{AlCl}_4^-)_2$ wird in Kap. 5.5 vorgestellt.

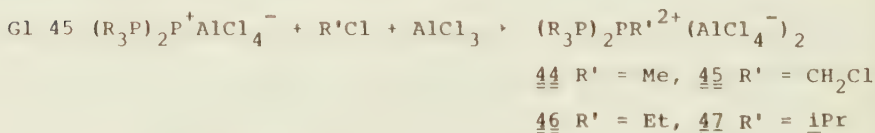
5.2 Alkylierung

Mit Schwefelkohlenstoff (V157, V158) bilden Triphosphenium-Ionen keine Addukte, wie sie für Phosphane allgemein beobachtet werden. Auch mit Diethylcyanamid (V160, V161) wird keine Reaktion beobachtet.

Versuchsübersicht zur Reaktion $\underline{\underline{2}} \text{ AlCl}_4^- + \text{R}'\text{X} + \text{AlCl}_3$

	MeI	CH ₂ Cl ₂	EtCl	<u>i</u> PrCl	<u>t</u> BuCl
<u>2bb</u>		135			
<u>2cc</u>		136			
<u>2dd</u>		137			
<u>2ee</u>	132	138	147	151	153
<u>2ek</u>		140	148		
<u>2kk</u>		143	149	152	
<u>2t</u>		144			
<u>2v</u>		145	150		154
<u>31</u>		146			155

Eine Methylierung mit Methyljodid oder Dimethylsulfat allein gelingt nicht (V131, 133, 134); die Alkylierung tritt dann ein, wenn neben dem Alkylhalogenid AlCl_3 zugesetzt wird, Gl 45.



Allerdings kann man bei einigen Triphosphenium-Ionen die Protonierung am zentralen Phosphor als Nebenreaktion beobachten. Abb.14 veranschaulicht das Molverhältnis zwischen chlormethyliertem und protoniertem Produkt bei der Umsetzung der Triphosphenium-Ionen 2bb, 2cc, 2dd und 2ee (steigende Phenylsubstitution am Phosphanliganden) mit Methylenchlorid und Aluminiumchlorid. Der zentrale Phosphor scheint darin die Basizität der Liganden-

phosphane widerzuspiegeln, denn mit der abnehmenden Basenstärke von PBU_3 bis PPh_3 verringert sich auch der Molanteil an protoniertem 43 zugunsten chlormethyliertem 45.

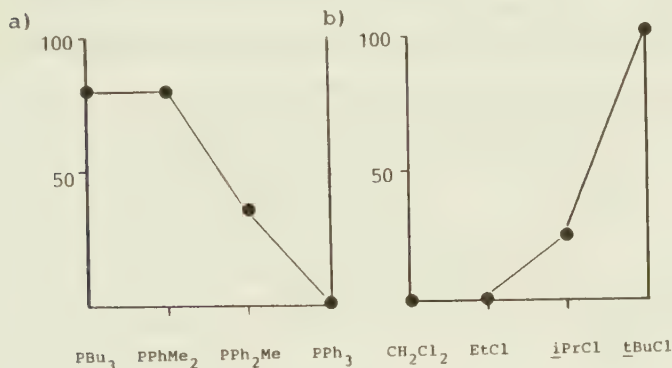


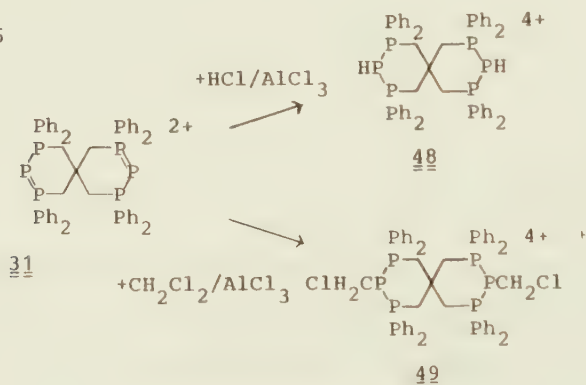
Abb.14: Molprozente an protoniertem ● gegenüber chlormethyliertem Triphosphenium-Ion bei der Reaktion 2 + AlCl_3 + CH_2Cl_2 in Abhängigkeit a) vom Grad der Phenylsubstitution am Liganden $\text{PPh}_{3-n}\text{R}_n$, b) von der Verzweigung des Alkylchlorids $\text{R}'\text{Cl}$ bei der Reaktion mit 2ee.

Erleichtert man auf der anderen Seite die Abspaltung von HCl aus dem Alkylhalogenid, indem man von Methylenchlorid über Ethyl- und iso-Propylchlorid zu tert. Butylchlorid übergeht, so wird z.B. 2ee bevorzugt zu 43e protoniert (Abb.14). Das Triphosphenium-Ion 2kk wird mit Ethylchlorid alkyliert, mit iso-Propylchlorid ausschließlich protoniert.

Die cyclischen Triphosphenium-Ionen zeigen folgende Abstufung: durch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ werden der Vierring 2t und der Fünfring 2v am zweifachkoordinierten Phosphor ausschließlich proto-

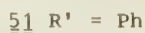
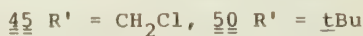
niert, 2v sogar mit Ethylchlorid/ AlCl_3 , der Sechsring im spirocyclischen Triphosphenium-Ion 31 dagegen zu 49 chlormethyliert (die Protonierung zu 48 tritt hier wieder mit tert. Butylchlorid/Aluminiumchlorid, Gl 46). Diese Abstufung in der Nucleophilie findet ihre Parallele bei cyclischen Phosphanen, deren Nucleophilie mit kleiner werdendem Ring abnimmt¹³¹.

Gl 46



Die Chlormethylierung der aminosubstituierten Triphosphenium-Ionen entpuppte sich als Reaktion mit unerwarteten Produkten, die in Kap. 6.2 vorgestellt werden.

Triphosphandiium-Ionen, die nicht über die Alkylierung von Triphosphenium-Ionen darstellbar sind, entstehen jedoch aus PRCl_2 und PR_3 bei Zugabe überstöchiometrischer Mengen AlCl_3 , Gl 47.



Versuchsübersicht zur Reaktion $\text{dppe} + \text{PRCl}_2 + \text{AlCl}_3$

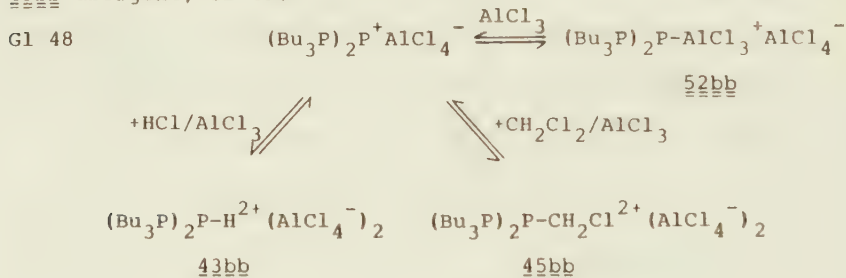
R	CH_2Cl	tBu	Ph
	163	164	165

Vergleicht man die Basizität des Kohlenstoffs, des Stickstoffs und des Phosphors der jeweiligen Bisphosphankomplexe, es ergibt sich erwartungsgemäß die Abstufung $(\text{R}_3\text{P})_2\text{C} \gg (\text{R}_3\text{P})_2\text{P}^+ \gg (\text{R}_3\text{P})_2\text{N}^+$. Von den Carbodiphosphoranen ist eine ausgedehnte Chemie mit einem nucleophilen Kohlenstoffzentrum untersucht¹³², z.B. Reaktionen mit Alkylhalogeniden, Aldehyden und Ketonen, Kohlendioxid etc.. Von Bisphosphaniminium-Ionen ist dagegen diesbezüglich noch keine Reaktion bekannt.

5.3 AlCl_3 -Addukte

Als Lewis-Base sollte der zentrale Phosphor der Triphosphenium-Ionen auch Addukte mit AlCl_3 bilden können. Er vermag jedoch in keinem Fall Chlorid aus AlCl_3 zu verdrängen. Auch bei den Umsetzungen der Triphosphenium-Ionen mit Aluminiumchlorid in CH_2Cl_2 finden sich meist keine Anzeichen für ein Säure-Base-Addukt 52, wohl aber mit 2bb, 2ek und 2kk. In den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen sind über einige Tage A_2B -Systeme (^{31}P -NMR-Daten in Tab.19) sichtbar, deren A-Signal aus scharfen, deren B-Signal aber auch im protonenentkoppelten Spektrum aus sehr breiten Linien besteht. Diese Linienverbreiterung kann auf die Kopplung des zentralen Phosphors mit dem Quadrupolkern ^{27}Al , Kernspin 5/2, zurückge-

führt werden. Im ^{27}Al -NMR beobachtet man für die Reaktion mit $\underline{\underline{2bb}}$ neben dem Signal $\delta = +87$ für AlCl_4^- ein Signal $\delta = +103$ mit einer Halbhöhenbreite von 506 Hz. Dieses Signal verschwindet parallel zu den A_2B -Signalen des $\underline{\underline{52bb}}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum. Gleichzeitig dazu nimmt in dem ^{31}P -NMR-Spektrum die Intensität der Signale für $\underline{\underline{43bb}}$ und $\underline{\underline{45bb}}$ zu. Offenbar entsteht in einem raschen Gleichgewicht zunächst $\underline{\underline{52bb}}$, das dann in langsameren Reaktionen in die thermodynamisch bevorzugten $\underline{\underline{43bb}}$ und $\underline{\underline{45bb}}$ übergeht, Gl 48.



Die komplexer verlaufenden Reaktionen der aminosubstituierten Triphosphenium-Ionen werden in Kap. 6 besprochen.

5.4 NMR-spektroskopische Daten der Triphosphandiium-Ionen

Die Triphosphandiium-Ionen weisen im ^{31}P -NMR-Spektrum wie die Triphosphenium-Ionen A_2B -Systeme vor, Tab.19. Die Verschiebungen einer bestimmten Phosphoniogruppe sind in beiden Verbindungsklassen nahezu gleich. Gegenüber den Triphosphenium-Ionen ist die Resonanzfrequenz des zentralen Phosphors durch die Protonierung

in 43 (und auch in den AlCl_3 -Addukten 52) zu tieferem Feld verschoben. Um nochmals 80 bis 100 gegenüber 43 sind die Resonanzfrequenzen der 2-Alkyl-triphosphandium-Ionen 44 und 47 tieffeldverschoben. Diese Verschiebungsdifferenz wird in ähnlicher Größe zwischen primären und sekundären Phosphanen gefunden.

Von der Ringgröße hängen die Resonanzfrequenzen in den protonierten und chlormethylierten Triphosphandium-Ionen 43 (incl. 48) bzw. 45 (incl. 49) ebenso wie in den Triphosphenium-Ionen selbst ab: bei tiefem Feld liegt die Resonanzfrequenz des zentralen Phosphors in der Vierringverbindung (43t), bei höherem Feld dazu die der acyclischen Vertreter und wiederum bei höherem Feld die der fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen.

Die ^{13}C -Verschiebungen der gemessenen Triphosphandium-Ionen sind in Tab.20 aufgeführt. Die Daten der organischen Reste der terminalen Phosphate unterscheiden sich nur wenig von denen der Triphosphenium-Ionen. Wie dort (s. Kap. 3.4) zeigen sich die Kohlenstoffe der Phenylgruppen als A-Teil eines $\text{AXX}'\text{Y}$ -Spektrums, wie es für den ipso-Kohlenstoff des 46ee besonders deutlich ausgeprägt ist, Abb.15. Die ^{13}C -NMR- wie auch die ^1H -NMR-Daten (Tab.20,21) des organischen Restes am zentralen Phosphor bestätigen die Strukturvorstellung.

Tab. 19: $\delta^{31}\text{P}$ und PP- bzw. PH- Kopplungen in Hz der Triphosphandiium-Salze $\underline{43}$ mit $\underline{51}$ (AlCl_4^-)₂ sowie der AlCl_3 -Addukte $\underline{52}$ AlCl_4^- .

$\text{R}'_3\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{C}-\text{PR}'_3\text{R}''_3\text{P}^{2+}/\text{R}'_3\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{C}-\text{AlCl}_3-\text{PR}'_3\text{R}''_3$		$\delta^{31}\text{P}_\text{A,B}$	P_C	$\text{J}_{\text{PP}}[\text{Hz}]$	$\text{J}_{\text{P}_\text{C}\text{H}}[\text{Hz}]$
R	PR'_3	PR''_3			
H	PBu_3	PBu_3	+38 $\underline{43bb}$	277	233(d)
H	PPhMe_2	PPhMe_2	+18 $\underline{43cc}$	256	227(d)
H	PPh_2Me	PPh_2Me	+18 $\underline{43dd}$	261	230(d)
H	PPh_3	PPh_3	+23 $\underline{43ee}$	286	235(d)
H	PPh_3	$\text{P(NMe}_2)_3$	A +23 B +61 $\underline{43ek}$	AB 32 AC 304 BC 242	241(d)
H	$\text{P(NMe}_2)_3$	$\text{P(NMe}_2)_3$	+63 $\underline{43kk}$	270	241(d)
H	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCH}_2\text{P(NEt}_2)_2$		+31 $\underline{43ll}$	133	203(d)
H	dppe		+53 $\underline{43vv}$	239	218(d)
H	$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_4\text{C}$		+12 $\underline{48}$	232	
Me	PPh_3	PPh_3	+23 $\underline{44ee}$	330	11(q) ^a
$\text{CH}_2\text{Cl PBu}_3$		PBu_3	+39 $\underline{45bb}$	319	
$\text{CH}_2\text{Cl PPhMe}_2$		PPhMe_2	+21 $\underline{45cc}$	300	
$\text{CH}_2\text{Cl PPh}_2\text{Me}$		PPh_2Me	+20 $\underline{45dd}$	305	14(t) ^a
$\text{CH}_2\text{Cl PPh}_3$		PPh_3	+25 $\underline{45ee}$	330	8(t) ^a
$\text{CH}_2\text{Cl PPh}_3$		$\text{P(NMe}_2)_3$	A +24 B +62 $\underline{45ek}$	AB 33 AC 356 BC 279	

CH ₂ Cl dppe	$\overline{45v}$	+52	-78	282	11(t) ^a
CH ₂ Cl (Ph ₂ PCH ₂) ₄ C	$\overline{49}$	+9	-80	282	13(t) ^a
Et PPh ₃	$\overline{46ee}$	+22	-37	334	22(q) ^b
Et PPh ₃	$\overline{46ek}$	A +21 B +64	-28	AB 31 AC 356 BC 286	22(q) ^b
Et P(NMe ₂) ₃	$\overline{46kk}$	+65	-30	318	25(q) ^b
iPr PPh ₃	$\overline{47ee}$	+21	-23	354	4 ^a , 20 ^b (dsept)
tBu dppe	$\overline{50v}$	+52	-79	283	11(detzett) ^b
Ph PPh ₃	$\overline{51ee}^c$	+24	-28	358	
Ph dppe	$\overline{51v}$	+51	-76	284	
AlCl ₃ PBu ₃	$\overline{52bh}$	+35	-157	352	
AlCl ₃ PPh ₃	$\overline{52ek}$	A +27 B +69	-135	AB 24 AC 378 BC 297	
AlCl ₃ P(NMe ₂) ₃	$\overline{52kk}$	+70	-142	290	
Cl PBu ₃	$\overline{8bb}$	+49	-70	450	
Cl PPhMe ₂	$\overline{8cc}$	+34	-73	414	

a) J_{PCH}[Hz], b) J_{PCH}[Hz], c) Lit. 26.

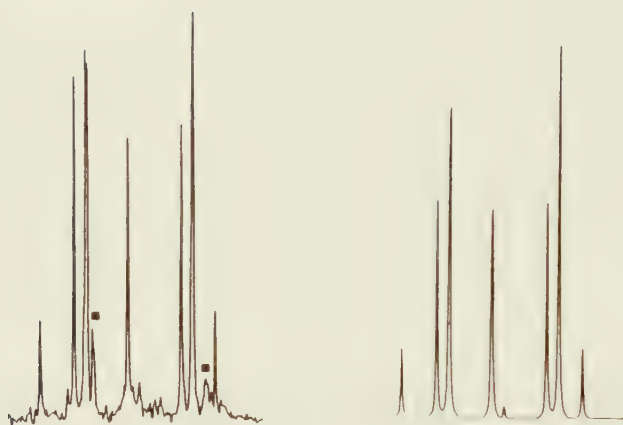


Abb.15: Experimentelles und simuliertes ^{13}C -NMR-Signal von C_1 in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PET}^{2+}$; A-Teil eines AXX'-Y-Systems. ■ Verunreinigung.

Tab.20: $\delta^{13}\text{C}$ und PC-Kopplungen [Hz] der Triphosphandium-Ionen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PCH}_2\text{Cl}^{2+}$ $\underline{45\text{ee}}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PET}^{2+}$ $\underline{46\text{ee}}$ in CD_2Cl_2 und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PiPr}^{2+}$ $\underline{47\text{ee}}$ in CDCl_3 , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{-P-C}^1\text{-C}^2$.

	$\underline{45\text{ee}}$	$\underline{46\text{ee}}$	$\underline{47\text{ee}}$
C^1	32 (d, 31.6 ^a)	16 (dt, 28.0 ^a , 2.8 ^b)	30 (dt, 34.0 ^a , 3.7 ^b)
C^2		13 (dt, 20.4 ^c , 6.1 ^d)	24 (dt, 14.7 ^c , 5.2 ^d)
C_i	115 (72.7, -8.3, 1.2) ^e	115 (73.8, -8.9, 1.4) ^e	117 (72.9, -7.8, 0.9)
C_o	135 (ψ -dd)	134 (ψ -dd)	134 (ψ -dd)
C_m	132 (ψ -t)	132 (ψ -t)	132 (ψ -t)
C_p	137 (s)	137 (s)	137 (s)

a) J_{PC} , b) J_{PPC} , c) J_{PCC} , d) J_{PPCC} , e) A-Teil eines AXX'-Y-Spektrum: J_{PC} , J_{PPC} , J_{PPPC}

Tab.21: $\delta^1\text{H}$ und PH-Kopplungen [Hz] der 2-Alkylgruppe in

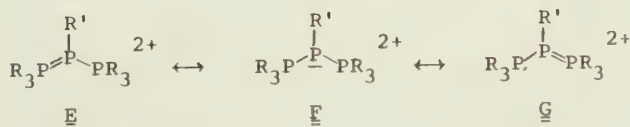


	<u>45ee</u>	<u>45ek</u>	<u>46ee</u>
H^1	4.2 (dt, 7.9 ^a , 10.3 ^b)	4.5 (dt, 9.7 ^a , 11.8 ^b)	2.5 (q, 8.0 ^c)
H^2			1.0 (dq, 22.7 ^d , 8.0 ^c)

a) J_{PCH} , b) J_{PPCH} , c) J_{HCCH} , d) J_{PCCH}

5.5 Struktur der Triphosphandium-Ionen

Die elektronische Struktur der Triphosphandium-Ionen läßt sich mit den mesomeren Grenzformeln E, F und G beschreiben.



E, G lassen einen ebenen, F eine pyramidalen zentralen Phosphor erwarten. Diese Strukturalternativen sollten sich NMR-spektroskopisch unterscheiden lassen: in RCH_2 -Derivaten unsymmetrischer Triphosphenium-Ionen sollten die beiden Protonen des RCH_2 -Substituenten bei planarer Struktur äquivalent, bei pyramidaler Struktur aber diastereotop sein.

Die Chlormethylierung des aminosubstituierten Triphosphenium-

Ions $\underline{\underline{2ek}}$ mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ schien der Syntheseweg zu einer für die angestrebte Untersuchung geeigneten Verbindung zu sein: $\underline{\underline{2ek}}$ ist ein bei Raumtemp. stabiles und isolierbares Triphosphenium-Ion, während unsymmetrische Triphosphenium-Ionen mit nur Alkyl- und Arylresten bei Raumtemp. instabil sind (Kap. 2.1). Diese Reaktion führte jedoch unerwartet zu neuen Verbindungen, die in Kap. 6.2 besprochen werden. Das angestrebte Triphosphandium-Ion tritt zwischenzeitlich als Produkt auf und kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Qualität des ^1H -NMR-Signals der Chlormethylgruppe läßt aber die beabsichtigte Entscheidung nicht zu.

$\underline{\underline{43ee}}$ $(\text{AlCl}_4^-)_2$ kristallisierte aus einer gesättigten Lösung in CH_2Cl_2 bei $+3^\circ\text{C}$ aus. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\underline{\underline{P2_1/C}}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1788.3(3)$, $b = 1095.3(1)$, $c = 2137.1(2)$ pm, $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.8(1)$, $\gamma = 90.0$; $V = 4185.6(9) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.44$ g·cm⁻³. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.063$, $R_w = 0.057$ für 4177 unabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{K\alpha}$, $2\theta \leq 45^\circ$, $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0^2)$) verfeinert. Verhältnis Parameter/Reflexe = 0.11. Die betrachtenswerten Bindungslängen und -winkel von $\underline{\underline{43ee}}$ sind in Tab.22 erwähnt und denen von $\underline{\underline{2ee}}$ gegenübergestellt. Abb.16 zeigt $\underline{\underline{43ee}}$ im Kristall.

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt, daß der zentrale Phosphor pyramidal umgeben ist. Der Winkel der Phosphorkette ist nur wenig größer als im Triphosphenium-Ion $\underline{\underline{2ee}}$. Die PP-Bindungen besitzen jetzt dagegen mit 220.5, 222.4 pm Werte, wie sie für PP-Einfachbindungen gängig sind, und sind damit um 3.7%

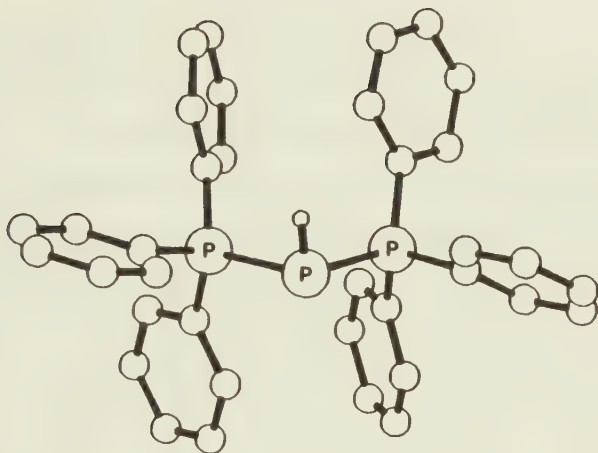
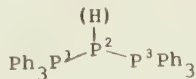


Abb.16: Struktur von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PH}^{2+}$ im Kristall $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PH}^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2$.

Tab.22: Wichtige Bindungsabstände und Bindungswinkel von $\underline{2\text{ee}}$ (zwei unabhängige Kationen) und $\underline{43\text{ee}}$ im Vergleich, Standardabweichungen in Klammern.



Abstände [pm]

	$\underline{2\text{ee}}$	$\underline{43\text{ee}}$
P^1P^2	214.1(6), 213.7(6)	220.5(1)
P^2P^3	212.4(6), 212.8(6)	222.4(1)
P^2H		113(2)

Winkel [$^\circ$]

$\text{P}^1\text{P}^2\text{P}^3$	103.0(3), 102.2(2)	106.4(4)
$\text{P}^1\text{P}^2\text{H}$		95(1)
$\text{P}^3\text{P}^2\text{H}$		86(1)

länger als im Triphosphenium-Ion. Die P-H-Bindungslänge ist mit 113 pm unrealistisch kurz, da die P-H-Bindungslänge in PH_3 144 pm⁵⁵ und in $\text{PH}_4^+ \text{I}^-$ 141.4 pm⁵⁵ beträgt.

Röntgenstrukturanalysen liegen inzwischen von mehreren Koordinationsverbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors vor. Planar umgeben ist der koordinierende Phosphor der Amionimino-phosphanen¹³³, der Diaminophosphenium-Ionen¹³⁴ - in einem Beispiel allerdings auch planar¹³⁵ -, der Diphosphene¹³⁶, der Phosphaalkene¹³⁷ und der Diazaphosphole¹³⁸. Pyramidale Umgebung wurde bisher beim Pentacarbonylwolframkomplex eines Bisphosphitophosphids¹³⁹ und bei einem methylierten Phosphaallylkation¹⁴⁰ beobachtet. In Kap. 3.1 wurden die Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors nach den Oxidationsstufen des Phosphors unterschieden. Die Strukturuntersuchungen zeigen nun planare Umgebung in Koordinationsverbindungen des zweifachkoordinierten, dreiwertigen Phosphors und pyramidale Umgebung in denen des zweifachkoordinierten, einwertigen Phosphors.

An Koordinationsverbindungen des Hexaphenylcarbodiphosphorans wurden die einfach protonierte¹⁴¹ und die einfach selenierte¹⁴² strukturell untersucht. In beiden ist der zentrale Kohlenstoff planar umgeben. Der PCP-Winkel (130.1, 131.7 oder 143.8° im Hexaphenylcarbodiphosphoran⁷⁴) ist mit 128.2° im protonierten und 135.9° im selenierten Hexaphenylcarbodiphosphoran nicht wesentlich verändert. Die PC-Abstände nehmen von 162.9 bis 163.8 pm auf Werte zwischen 169.4 bis 171.0 pm zu; dies entspricht wieder 3.7% wie beim Übergang von $\underline{\underline{2e\ddot{e}}}$ zu $\underline{\underline{43e\ddot{e}}}$. Die PC-Abstände besitzen

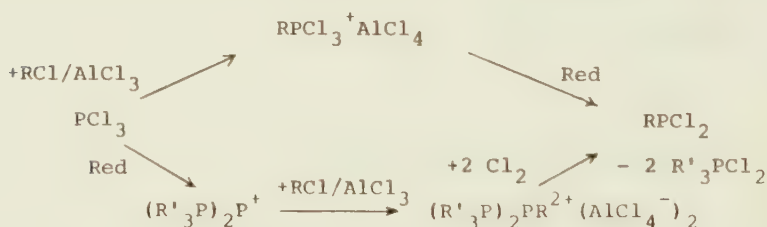
damit aber noch Doppelbindungscharakter. Die einfachprotonierten Carbodiphosphorane können weiter zu Dikationen protoniert werden¹⁴³, obwohl in ersteren kein freies Elektronenpaar am Kohlenstoff stereochemisch sichtbar ist. In den Triphosphandiium-Ionen hat dagegen das freie Elektronenpaar zwar stereochemische Auswirkungen - Triphosphandiium-Ionen sind sozusagen Diphosphoniodiphosphane -, bisher konnte jedoch keine nucleophile Reaktivität von ihm nachgewiesen werden. Von anderen Phosphor(I)-Komplexen sind Reaktionen bekannt, bei denen beide Elektronenpaare beansprucht werden: Dies sind die Schwefelung des Dicyanphosphids¹⁴⁴ und des Bisphosphitophosphids⁶ sowie dessen Komplexierung an zwei Wolframpentacarbonyl¹³⁹ und die Oxygenierung des Phosphallylkations $\underline{\underline{34}}\text{-}\underline{\underline{2}}$ ¹²⁵.

5.6 Möglichkeiten der Verwertung

Das Reaktionsverhalten der Triphosphandiium-Ionen wurde nicht in größerem Rahmen untersucht. Einzig $\underline{\underline{46}}\text{eee} (\text{AlCl}_4^-)_2$ wurde mit Chlor (V162) und mit HCl (V163) umgesetzt. Mit HCl tritt keine Reaktion ein, mit Chlor werden zunächst die P-P-Bindungen oxidativ gespalten, es entstehen das Triphenylchlorphosphonium-Ion und Ethyldichlorphosphan, das mit weiterem Chlor zum Ethyltrichlorphosphoniumchlorid oxidiert werden kann. Die Chlorierungsprodukte können anhand ihrer ³¹P-Verschiebungen identifiziert werden^{25,145}. Betrachtet man den Weg vom Trichlorphosphan über das Triphosphenium-Ion und das 2-Ethyltriphosphandiium-Ion zum

Ethylldichlorphosphan, so erfolgen auf ihm die Reaktionsschritte in umgekehrter Reihenfolge wie in der Kinnear-Perren-Reaktion¹⁴⁶. Wie in Übersicht 5 dargestellt ist, erfolgt dort zunächst die Alkylierung und anschließend die Reduktion. In dem hier vorgestellten Weg wird zunächst PCl_3 reduziert, das reduzierte Produkt anschließend alkyliert und das Alkyldichlorphosphan durch Chlorieren freigesetzt. Die Reaktionsfolge wurde präparativ nicht vervollkommen, sie zeigt aber eine mögliche synthetische Nutzung der Triphosphenium-Ionen.

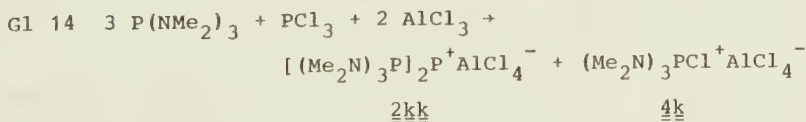
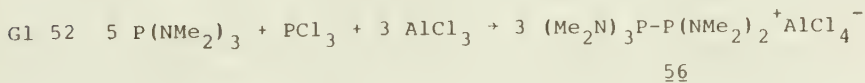
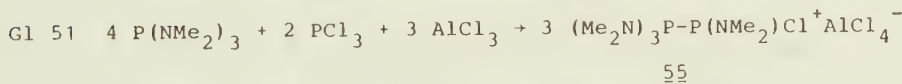
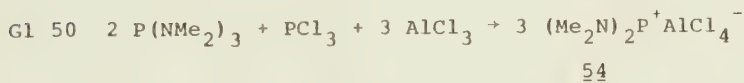
Übersicht 5: Reaktionswege von PCl_3 zu PRCl_2



6. Reaktionen aminosubstituierter Triphosphenium-Ionen

6.1 Direkte Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$ aus $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, PCl_3 und AlCl_3

In Kap. 1.8 erwähnte ich kurz die Redoxreaktion nach Gl 14 des $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ mit PCl_3 zum Triphosphenium-Ion 2kk und Chlorphosphenium-Ion 4k, wenn AlCl_3 als dritte Komponente zugegen ist. Diese Reaktion überrascht umso mehr, da sie in früheren Untersuchungen an der gleichen Kombination nicht beobachtet wurde.



Die erste veröffentlichte Reaktion zwischen $P(NMe_2)_3$ und PCl_3 ist die Kommutierung¹⁷ (Kap. 1.1). Untersuchungen mit der Lewisäure $AlCl_3$ führten zur Entdeckung der Phosphenium-Ionen $\underline{53}^1$, Gl 49, und $\underline{54}$, Gl 50, wie auch deren Trisamid-Addukte $\underline{55}^{28}$, Gl 51, und $\underline{56}^{28}$, Gl 52. Die neu hinzukommende Redoxreaktion, Gl 14, reiht sich mit ihrer Stöchiometrie zwischen die Gleichungen 51 und 52 ein.

Wenn nun das Reaktionsergebnis thermodynamisch bestimmt ist, sollte es durch die Stöchiometrie gesteuert werden. Wenn diese Prämisse zutrifft, müßte neben den Reaktionen 51 und 52 auch 14 beobachtbar sein. Dies sollte durch die Versuche 21 bis 26 geklärt werden.

Versuchsübersicht

Vorgemisch	Zugabe von	
$P(NMe_2)_3/PCl_3$	$AlCl_3$	21, 22
$P(NMe_2)_2^+AlCl_4^-$	$P(NMe_2)_3, P(NMe_2)_3/PCl_3$	23
$P(NMe_2)_3/AlCl_3$	PCl_3	24, 25, 26

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen jedoch, daß sich die Umsetzungen kinetisch bestimmen lassen.

Im Versuch 21 und 22 wurden zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von $P(NMe_2)_3$ und PCl_3 (Molverhältnis 3 : 1) kleine Mengen $AlCl_3$ in aufeinanderfolgenden Schritten zugegeben. Nach jeder Zugabe wurden mittels der ^{31}P -NMR-Spektroskopie die Phosphorprodukte identifiziert (1H -NMR-Daten in Tab.23, ^{31}P -NMR-Daten in Tab.24) sowie

P-Anteil

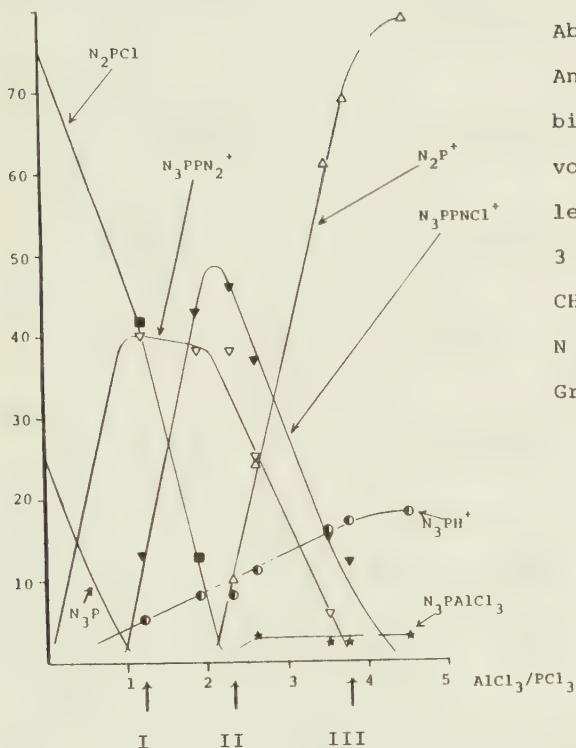
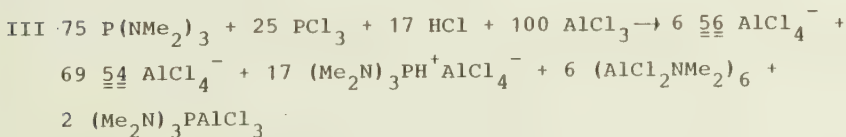
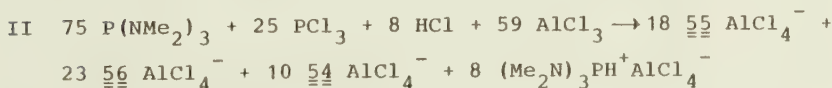
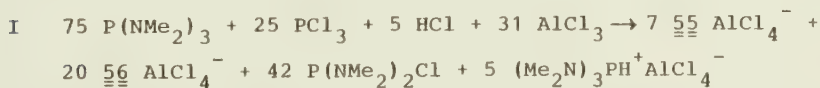


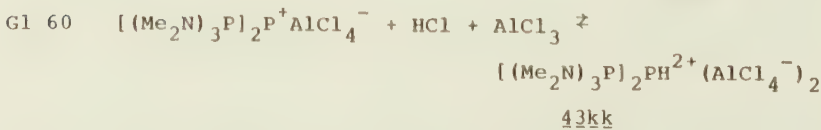
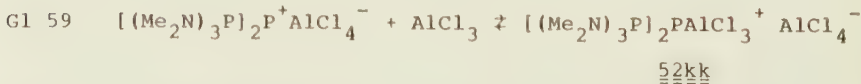
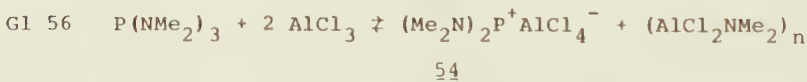
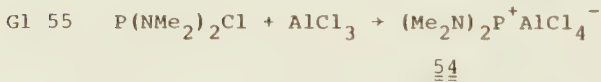
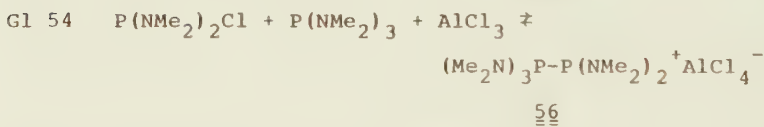
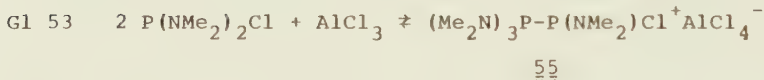
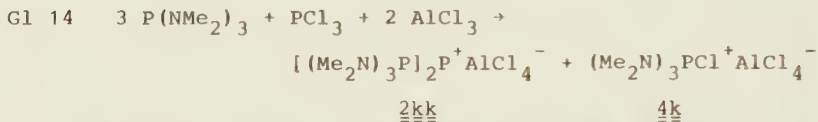
Abb.17:

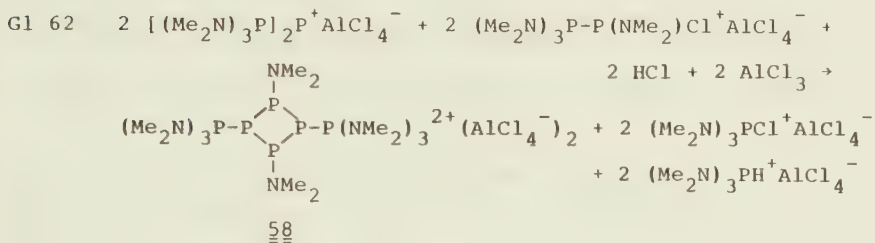
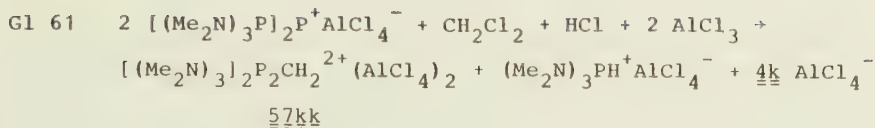
Anteile der Phosphorverbindungen bei der Zugabe von AlCl_3 zu einem vorgelegten Gemisch von $3 \text{ P}(\text{NMe}_2)_3/1 \text{ PCl}_3$ in CH_2Cl_2 (V21, 22); N steht für die NMe_2 -Gruppe.

Gesamtgleichungen für die Verhältnisse



Übersicht 6: Beobachtbare Reaktionen zwischen $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, PCl_3 , AlCl_3 und CH_2Cl_2





deren relativen Anteile (Intensität aller ^{31}P -Signale eines Produkts dividiert durch die gesamte Intensität) bestimmt.

Das Auftragen der relativen Anteile gegen das $\text{AlCl}_3/\text{PCl}_3$ -Verhältnis in Abb.17 ergibt folgendes Bild: Nach erfolgtem Substituentenaustausch nach Gl 2 reagiert zugesetztes AlCl_3 unter Chloridabstraktion nach Gl 53 bis 55, Übersicht 6. Die Reaktionen erweisen sich als reversibel, da - wie es die Stöchiometrie erwarten läßt - mit steigender AlCl_3 -Zugabe Gl 55 zur vorherrschenden, bei 4 mol AlCl_3 /mol PCl_3 zur praktisch alleinigen Reaktion wird. Das aus 56 frei werdende $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ wird zum Großteil nach Gl 57 protoniert (vgl. Kap. 1.6), in geringem Ausmaß verliert es Amid nach Gl 56 (das AlCl_3 -Addukt nach Gl 58 bildet sich nur in minimaler Menge). Daß AlCl_3 aus $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ Amid abstrahiert, wurde bereits von R. W. Parry²⁸ beobachtet und in V24 bestätigt gefunden. Das Triphosphenium-Ion 2kk wird nicht beobachtet.

Auch auf dem umgekehrten Weg, bei Zugabe von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ oder

Gemischen von $P(NMe_2)_3/PCl_3$ zum Phosphenium-Ion 54 entstehen nur die Diphosphonium-Ionen 55 und 56. Mit geringer Intensität erscheinen daneben im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei AB-Systeme, die sich mit ihren ^{31}P -NMR-Daten (Tab.23) eng an die bekannten AB-Systeme der Addukte 55 und 56 anschließen. Von diesen unterscheiden sich die neu beobachteten Addukte vielleicht nur in einem Substituenten am Phosphonium-Phosphor, etwa einer $ClCH_2$ - statt einer Me_2N -Gruppe. Ihre Identifizierung wurde nicht weiter verfolgt, da sie für die gestellte Frage unwesentlich erschien.

In den Versuchen 25 und 26 wurde zunächst $AlCl_3$ mit $P(NMe_2)_3$ im Verhältnis 2 : 3 bzw. 1 : 2.9 in CH_2Cl_2 gelöst. Dabei entstehen je nach Verhältnis das Addukt 56 oder bei größerem Anteil an $AlCl_3$ daneben auch 54 und $(Me_2N)_3PH^+$ (V24). In diese Lösungen wurde PCl_3 eingebracht (das Molverhältnis $P(NMe_2)_3/PCl_3$ betrug dann 3 : 1 bzw. 2.9 : 1) und nachfolgend wieder schrittweise die $AlCl_3$ -Menge erhöht. Die Auswertung erfolgte analog zu den Versuchen 21 und 22 zu den Abb.18a und 19. Zur Beschreibung des Reaktionsgeschehens sind jetzt zusätzlich die Gleichungen 14 und 59 bis 62 notwendig. Das hinzukommende PCl_3 wird von $P(NMe_2)_3$ und $AlCl_3$ nach Gl 14 unter Bildung vom Triphosphenium-Ion 2kk zerlegt. Die weitere Zugabe von $AlCl_3$ bewirkt keine Veränderung im Sinn einer Überführung von 2kk und 4k in die Diphosphonium-Ionen 55 und 56. Mit der äquimolaren Menge $AlCl_3$ reagiert 2kk vielmehr nach Gl 59 rasch zum Addukt $[(Me_2N)_3P]_2PA(AlCl_3)^+$ 52kk (vgl. Abb.25 in Kap. 6.2), in geringem

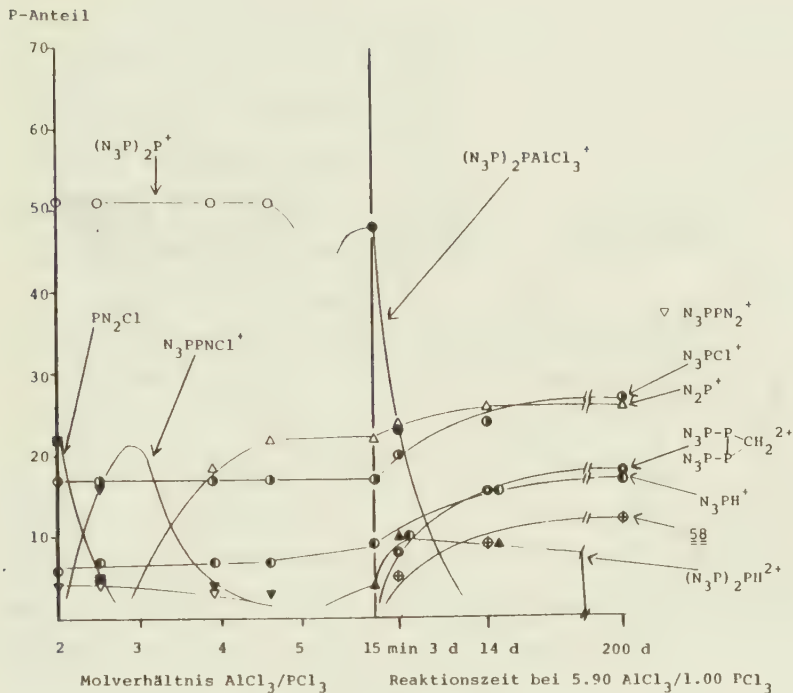


Abb.18: Anteile der Phosphorverbindungen a) bei der Zugabe von von 1 Moläquivalent PCl_3 zu einem Vorgemisch von 3 : 2 Moläquivalenten $P(NMe_2)_3/AlCl_3$ und anschließender Zugabe von $AlCl_3$ (V25), b) bei der zeitlichen Abreaktion des Substanzgemisches nach der Zugabe von 4.9 Moläquivalenten $AlCl_3$; N steht für die NMe_2 -Gruppe.

Ausmaß nach Gl 60 durch Aufnahme von H^+ (vgl. Kap. 1.6 und Abb.25 in Kap. 6.2) zum Triphosphandium-Ion $[(Me_2N)_3P]_2PH^{2+}$ 43kk. Im Lauf von 6 bis 10 d (Abb.18b) setzt sich 52kk mit

P-Anteil

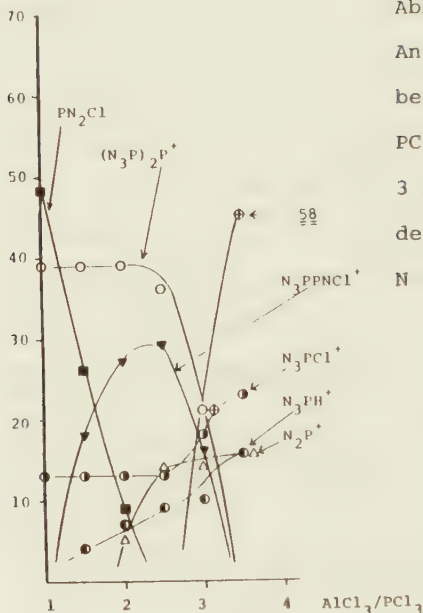


Abb. 19:

Anteile der Phosphorverbindungen bei der Zugabe von 1 Moläquivalent PCl_3 zu einem Vorgemisch von $3 \text{ P(NMe}_2)_3/1 \text{ AlCl}_3$ und anschließender Zugabe von AlCl_3 (V26); N steht für die NMe_2 -Gruppe.

CH_2Cl_2 nach Gl 61 zum Diphosphonio-diphosphiran 57kk um. Der mögliche Mechanismus wird in Kap. 6.2 vorgestellt. Das dabei freiwerdende $\text{P(NMe}_2)_3$ reagiert wieder nach Gl 57 und untergeordnet nach Gl 56 weiter.

In V26 (1 mol $\text{AlCl}_3/2.9$ mol $\text{P(NMe}_2)_3$) reagieren $\text{P(NMe}_2)_3$ und PCl_3 in dem Ausmaß nach Gl 14 miteinander, als AlCl_3 dafür verfügbar ist, Abb.19. Die verbleibende zweite Hälfte geht Substituentenaustausch nach Gl 2 ein und reagiert mit nachträglich zugesetztem AlCl_3 nach Gl 53 zu 55 ab. In einer durch weiteres AlCl_3 induzierten Folgereaktion, Gl 62, nehmen dann 2kk und 55 in gleichem Maß zugunsten eines neuen Produkts ab,

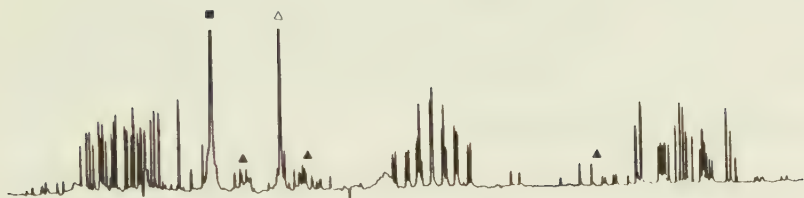
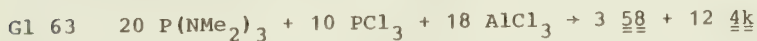


Abb.20: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des Versuchs 26 nach der Zugabe von 3.5 Moläquivalenten AlCl_3 ;
 AA'BB'C_2 -Spektrum von 58, ■ $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}^+$, Δ $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PH}^+$,
 ▲ unbekannte Produkte.

daß sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein AA'BB'C_2 -Spinsystem zu erkennen gibt, Abb.20. Dem Spinsystem läßt sich die Diphosphonio-cyclotetraphosphan-Struktur 58 (all-trans-Isomer¹⁴⁷) zuschreiben.



Die Gleichung 63 ergibt sich aus der Addition von Gl 14, Gl 52 und Gl 62 und beschreibt eine Reaktion zwischen $\text{P(NMe}_2)_3/\text{PCl}_3/\text{AlCl}_3$, die die Reihe Gl 50, Gl 14 im Sinne ansteigender Disproportionierung fortsetzt; das eingesetzte P(III) geht dabei in die Verbindungen 54, 2kk, 58, in denen es dann die Oxidationsstufen $n/3$ mit $n = 9, 7, 5$ besitzt, und einen steigenden Anteil der P(V)-Verbindung 4k über. Die Reaktion mit $n = 3$ (Reduktion von Me_2NPCl_2 zu $(\text{PNMe}_2)_x$) ließ sich bislang nicht verwirklichen¹⁴⁸.

Die Umsetzung in V25 und V26 wird durch die Reduktion zu $\underline{\underline{2kk}}$ und $\underline{\underline{4k}}$ noch nicht vollständig beschrieben, da die Bilanz des Amids und des Chlorids unstimmtig ist: Amid weist einen Fehlbetrag, Chlorid einen Überschuß vor. Dafür konnte keine befriedigende Erklärung gefunden werden.

Tab.23: ^1H -NMR-Daten der im Komponentensystem $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 - \text{PCl}_3 - \text{AlCl}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ beobachtbaren Phosphorverbindungen (V21 - V26); in Klammern Literaturwerte.

	$\delta^1\text{H}_{\text{A,B}}$	$J_{\text{PNCH}}[\text{Hz}]$	Lit.
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$	2.4 (2.4)	8.8 (8.9)	149
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{ClP}$	(2.7)	(12.0)	149
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PH}^+$	2.8	11.2	
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}^+$	2.8 (3.1)	12.9 (13.0)	24
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PAlCl}_3$	2.9	12.7	
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}^+$	3.3 (2.1)	9.5 (9.6)	1
$(\text{Me}_{\text{A}2}\text{N})_3\text{P-P}(\text{NMe}_{\text{B}2})\text{Cl}^+$	H_{A} 2.8 (2.4)	10.3 (9.3) 0.5 (0.6) ^a	28
	H_{B} 2.9 (2.3)	11.7 (11.8) 3.4 (3.4) ^a	28
$(\text{Me}_{\text{A}2}\text{N})_3\text{P-P}(\text{NMe}_{\text{B}2})_2^+$	H_{A} 2.9 (2.7)	9.8 (9.1) 3.2 (---) ^a	28
	H_{B} 2.9 (2.6)	7.3 (9.6) 2.9 (4.0) ^a	28
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+$	2.8	10.7	
$\{(\text{Me}_{\text{A}2}\text{N})_3\text{P}\}_2\text{PH}_{\text{B}}^{2+ \text{ b}}$	2.7	10.3	

a) $J_{\text{PPNCH}}[\text{Hz}]$, b) H_{B} nicht lokalisierbar

Tab.24: $\delta^{31}\text{P}$ und J_{PP} der im Komponentensystem $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 - \text{PCl}_3 - \text{AlCl}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ beobachtbaren Phosphorverbindungen (V21 - V26).

	$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$	$\delta^{31}\text{P}_\text{B,C}$	$J_\text{PP}[\text{Hz}]$	Lit.
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$	+123			17
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{ClP}$	+162			17
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PH}^+$	+42		623 ^a	
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}^+$	+54			24
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PAlCl}_3$	+26			50
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}^+$	<u>54</u>	+265		1
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}^+$	<u>55</u>	+50	+118	354
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}(\text{NMe}_2)_2^+$	<u>56</u>	+50	+86	331
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{RP}_\text{A}-\text{P}_\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}^+ \text{ b}$		+37	+109	322
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{RP}_\text{A}-\text{P}_\text{B}(\text{NMe}_2)_2^+ \text{ b}$		+42	+83	289
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}]_2\text{P}_\text{B}^+$	<u>2kk</u>	+85	-194	518
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}]_2\text{P}_\text{B}\text{H}^{2+}$	<u>43kk</u>	+63	-131	270
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}]_2\text{P}_\text{B}\text{AlCl}_3^+$	<u>52kk</u>	+70	-142	290
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}]_2\text{P}_\text{B}\text{CH}_2^{2+}$	<u>57kk</u>	+67	-198	Tab. 25
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_\text{A}]_2\text{P}_\text{B}2(\text{P}_\text{C}^{\text{NMe}_2})_2^{2+}$	<u>58</u>	+69	B -24 C +18	c

a) $J_{\text{PH}}[\text{Hz}]$, b) Identität unsicher, c) Simulation des AA'BB'C₂-Systems noch unbefriedigend.

6.2 1,2-Diphosphonio-diphosphiran-bis(tetrachloroaluminate)

Hexaalkyl/aryltriphosphenium-Ionen werden durch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ am zentralen Phosphor chlormethyliert oder protoniert (s. Kap. 5.2). Die analoge Umsetzung aminosubstituierter Triphosphenium-Ionen (s. Versuchsübersicht) führt stattdessen zu Dikationen anderer Zusammensetzung.

Versuchsübersicht $[(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}]_{2-n}[\text{Ph}_3\text{P}]_n\text{P}^+ + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$

<u>2ej</u>	<u>2ek</u>	<u>2el</u>	<u>2em</u>	<u>2kk</u>
139	140	141	142	143

Auf diese unerwarteten Produkte machten die Versuche aufmerksam, die die Geometrie an Triphosphandium-Ionen mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie (Kap. 5.5) bzw. das Reaktionsgeschehen im Komponentensystem $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 - \text{PCl}_3 - \text{AlCl}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Kap. 6.1) untersuchen sollten.

Nach Auskunft ihrer ^{31}P -NMR-Spektren enthalten diese Dikationen, die der Umsetzung der Triphosphenium-Ionen 2ej, 2ek und 2el entstammen, jeweils vier verschiedene Phosphoratome (ABMN-Teil eines ABMNXY-Spinsystems, Abb.21, 22 und Tab.25). δ_{A} entspricht der für eine phosphorgebundene Triphenylphosphonio-Gruppe charakteristischen Verschiebung um 30, vgl. Tab.9, Kap. 3.3, und Tab.19, Kap. 5.4. δ_{B} liegt stets bei etwas tieferem Feld, variiert stärker und ist einer Phosphoniogruppe zuzuordnen, die aus dem jeweiligen Aminophosphan PR_3 hervorgegangen ist. Aufgrund der Kopplungen J_{AM} und J_{BN}

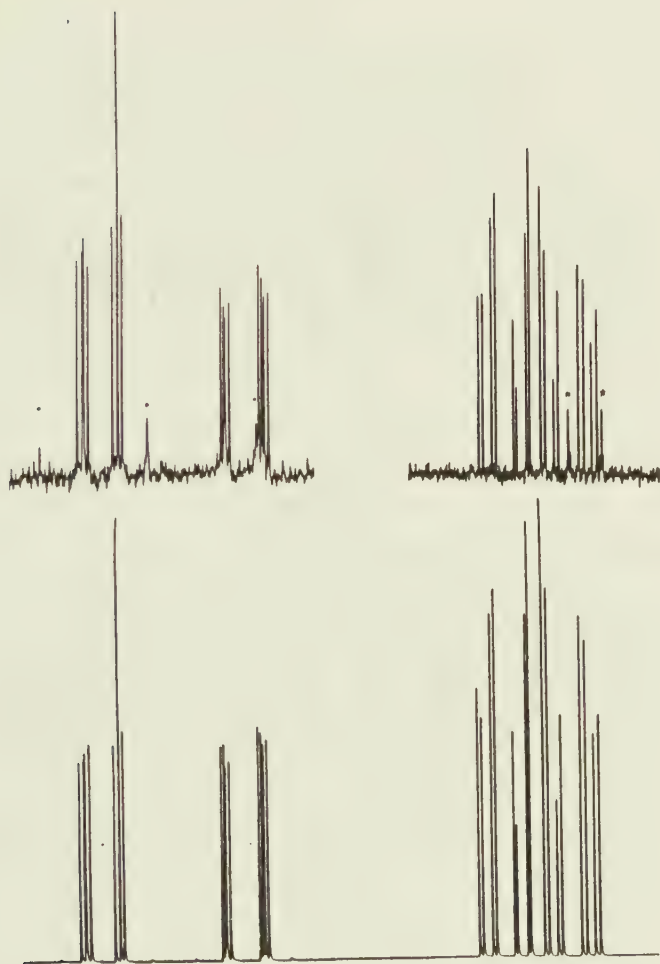


Abb.21: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (ABMN) von 57ek (Zuordnung vgl. Text und Tab.25); • Verunreinigung, * M-Teil des $[\text{AM}]_2$ -Spektrums von 57ee. (Da beide Teilspektren aus verschiedenen Ansätzen stammen, stimmen die Verunreinigungen nicht überein.)

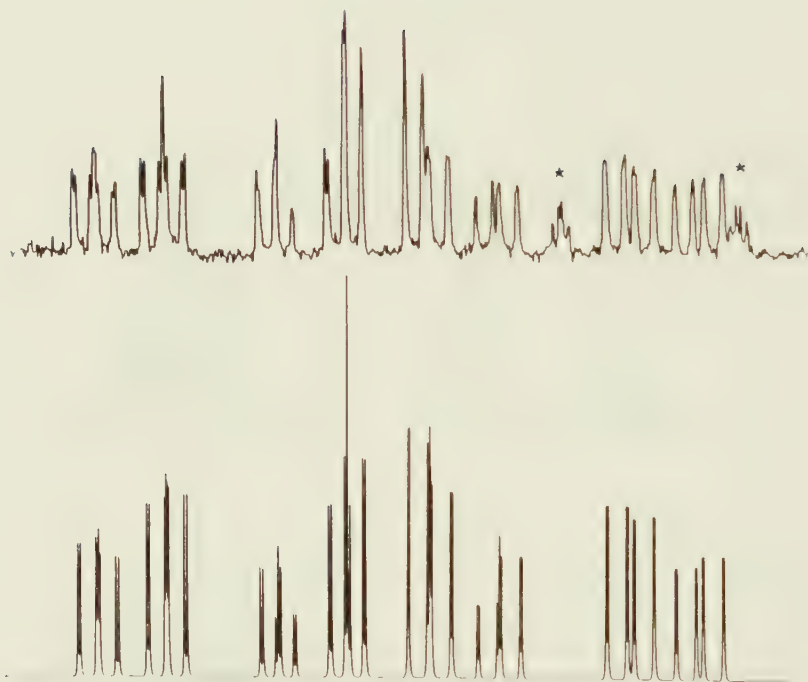
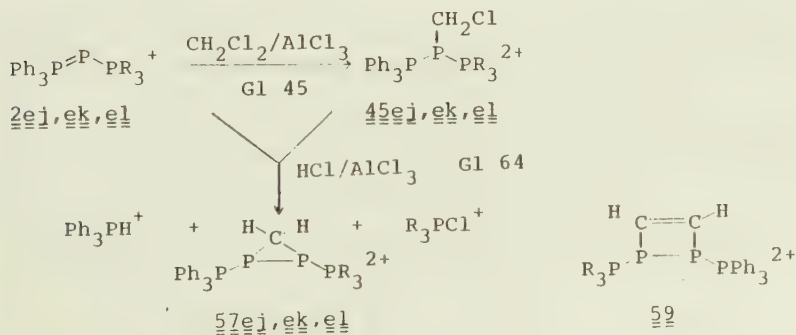


Abb.22: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum des Ringphosphors (MN-Teil) von 57ek; * (M-Teil) von 59ee.

um 320 Hz und J_{MN} um 115 Hz muß weiterhin eine Tetraphosphan-1,4-dium-Kette $\text{Ph}_3\text{P}_\text{A}^+ - \overset{\cdot}{\text{P}}_\text{M} - \overset{\cdot}{\text{P}}_\text{N} - \text{P}_\text{B}^+\text{R}_3$ vorliegen, vgl. Tab.4, Kap. 1.3. P_M und P_N koppeln außerdem jeweils mit einer großen und kleinen Kopplungskonstante mit zwei inäquivalenten Protonen H_X und H_Y . Zwischen den beiden damit zu vereinbarenden Alternativen 57 und 59 kann aufgrund der chemischen Verschiebung von $\text{P}_{\text{M,N}}$

wie auch von $H_{X,Y}$ entschieden werden. $P_{M,N}$ liegt mit $\delta = -200$ bis -220 bei etwas höherem Feld, als es für Diphosphirane typisch ist (s. Tab.4, Anhang), die Hochfeldverschiebung liegt jedoch in Größenordnung, die der Austausch eines Chlorids oder eines organischen Restes gegen eine Phosphoniogruppe bewirkt (s. Tab.3 und Tab.4a in Kap. 1.3).

Die Verschiebung von $H_{X,Y}$ ließ sich wegen Überlagerungen nicht direkt aus dem 1H -NMR-Spektrum entnehmen, sondern mußte durch selektive 1H -Entkopplung über das ^{31}P -NMR-Spektrum bestimmt werden. Der gefundene Wert $\delta^1H \approx 2.7$ paßt auf eine Dreiring-Methylen-Gruppe (vgl. 1,2-Di-tert.butyldiphosphiran, $\delta^1H(CH_2) = 1.2^{150}$), nicht aber auf die olefinischen Protonen eines Cyclobutenderivats. Erwartungsgemäß liegt stets des trans-Isomer²⁹ vor. Den Beleg dafür liefern die Kopplungen des Ringphosphors mit den Methylenprotonen, die klein (J_{MX}, J_{NY} , durchschnittlich 3 Hz) oder groß (J_{MY}, J_{NX} , durchschnittlich 32 Hz) sind, je nachdem, ob das Proton auf der gleichen oder entgegengesetzten Seite wie der Phosphoniosubstituent¹⁵¹ steht. Wegen der Komplexität der Spektren ließ sich diese PCH-Kopplung bislang weder bei den Phosphiranen¹⁵² noch bei den Diphosphiranen¹⁵⁰ angeben.



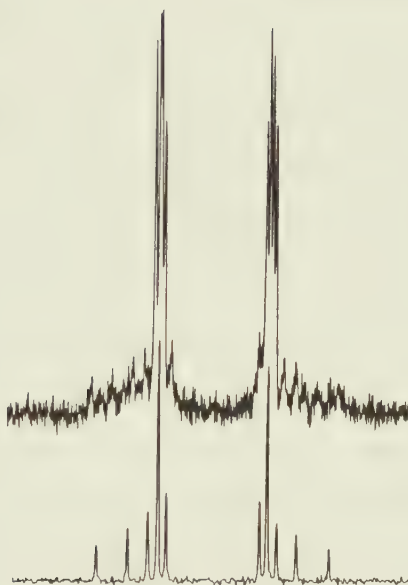


Abb.23: Hochfeld-(M-)Teil des ^{31}P -NMR-Spektrums von 57kk,
Spintyp $[\text{AMX}]_2$; unten: ^1H -(X-)entkoppelt.

phosphonium-Ion trägt sicher wesentlich und vielleicht entscheidend zur Energiebilanz der Reaktion bei.

Die vollständige Umsetzung nach Gl 64 bzw. Gl 61 beansprucht für 2ej und 2el etwa einen Tag, für 2ek etwa drei Tage und für 2kk ca. 10 d. Um Einblick in den Weg, den die Diphosphiranbildung geht, zu bekommen, wurde die Umsetzung von 2ek und 2kk anhand quantitativ ausgewerteter ^{31}P -(^1H)-NMR-Spektren verfolgt.

Besonders aufschlußreich ist das Bild, das die Umsetzung von 2ek liefert. In Abbildung 24 ist der auf jede dabei auftretende

Verbindung entfallende Anteil an der Gesamtintensität der Signale gegen die seit der AlCl_3 -Zugabe verstrichenen Zeit aufgetragen. Das Kontrollspektrum vor der Zugabe zeigt nur 2ek, 15 Minuten nach der Zugabe der äquimolaren AlCl_3 -Menge sind lediglich die besonders schnellen Reaktionen, nämlich Adduktbildung und Protonierung, zu erkennen. Dabei unterliegt 2ek zu etwa 10% einer Dismutation in die beiden symmetrischen Triphosphenium-Ionen 2ee und 2kk. Die weitere Beobachtung des Umsetzungsverlaufs liefert deshalb für die drei Triphosphenium-Ionen einen unmittelbaren Vergleich ihrer Reaktionen.

Die Hexaphenylverbindung 2ee bildet kein AlCl_3 -Addukt und geht verhältnismäßig rasch in das Chlormethylderivat 45ee über, das dann unverändert erhalten bleibt (s.o.).

2ek bildet das AlCl_3 -Addukt, das etwas langsamer nach Gl 45 in das Chlormethylderivat 45ek übergeht. Auch das zunächst protonierte 2ek geht offenbar in die Reaktion und wird im gleichen Maß wie 52ek verbraucht. Der Anteil von 45ek erreicht nach etwa 10 h ein Maximum und fällt danach wieder ab, während gleichzeitig die Bildung des Diphosphirans 57ek steil ansteigt. Damit bestätigt sich die Bildung von 57ek nach Gleichung 65.

Zum kleinen Teil setzt sich 45ek offenbar auch mit dem aus der Dismutation noch verfügbaren 2ee um und bildet in einer Gl 65 entsprechenden Reaktion Gl 66 das Hexaphenyldiphosphonio-diphosphiran 57ee (Tab.25).

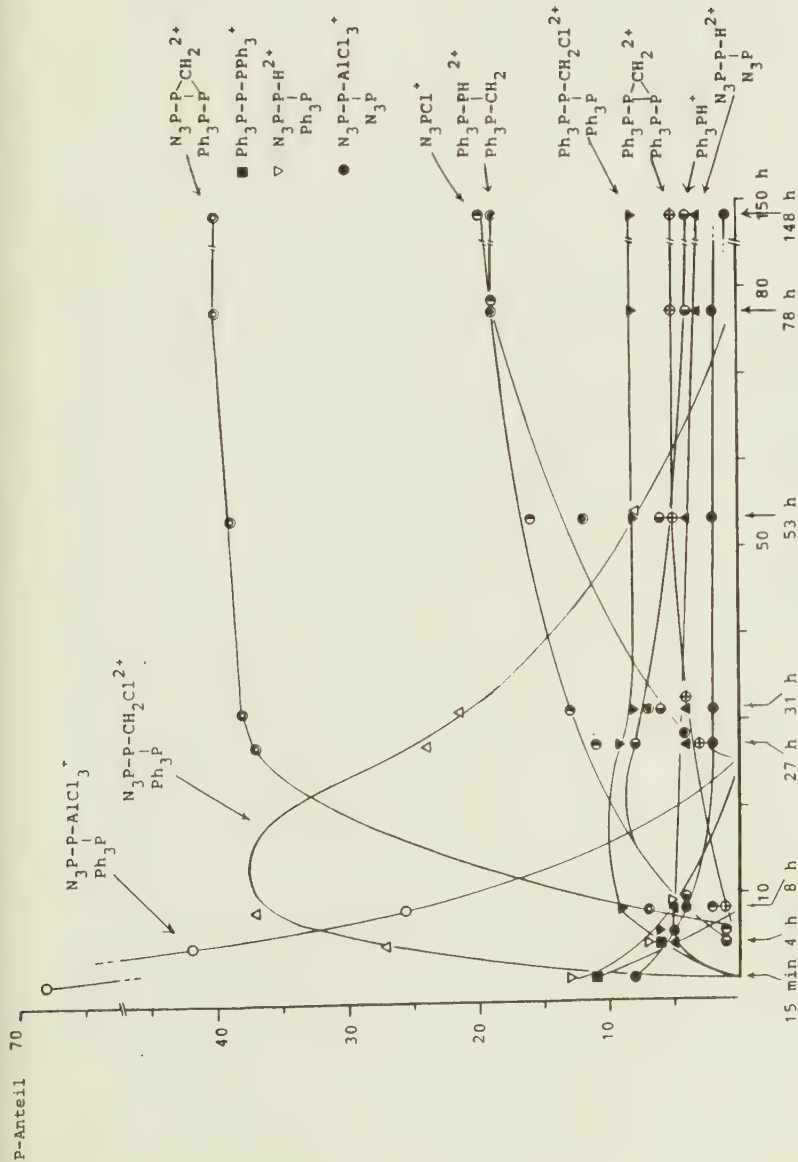
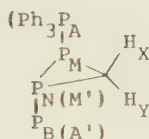
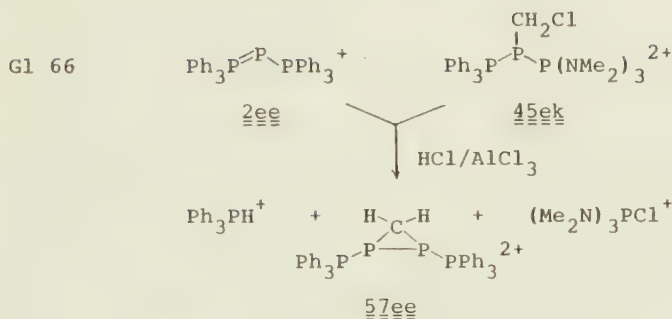


Abb.24: Anteile der auftretenden Phosphorverbindungen bei der Umsetzung von 2ek AlCl_4^- mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 , aufgetragen gegen die seit der AlCl_3 -Zugabe verstrichenen Zeit; N steht für die NMe_2 -Gruppe.

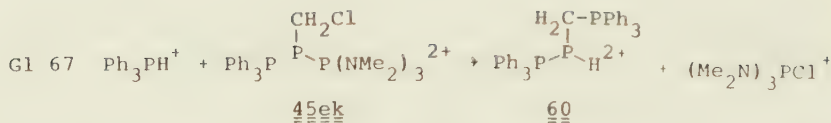
Tab.25: ^{31}P -NMR-Daten der Diphosphonio-
diphosphirane, $(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Kopplungs-}$
konstanten in Hz).



	<u>57ee</u>	<u>57ej</u>	<u>57ek</u>	<u>57el</u>	<u>57kk</u>
δ_A	+28	+28	+28	+28	+67
δ_B		+89	+66	+59	
δ_M	-224	-221	-221	-221	-198
δ_N		-197	-204	-200	
$J_{AB}, J_{AA'}$	-36	-38	-45	-42	-48
J_{AM}	∓ 293	∓ 329	∓ 335	∓ 333	∓ 312
$J_{AN}, J_{AM'}$	± 42	± 37	± 35	± 34	± 47
J_{BN}		∓ 340	∓ 304	∓ 296	
J_{BM}		± 38	± 47	± 47	
$J_{MN}, J_{MM'}$	∓ 121	∓ 115	∓ 114	∓ 117	∓ 120
J_{MX}		± 2	± 3	± 1	
J_{MY}		∓ 32	∓ 33	∓ 30	
J_{NX}		∓ 32	∓ 30	∓ 33	
J_{NY}		± 3	± 4	± 4	



Wie es nach den Gleichungen 65 und 66 zu erwarten ist, bildet sich $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}^+$ im etwa gleichen Maß wie die Diphosphirane 57ek und 57ee. Auch Ph_3PH^+ steigt zunächst an, bleibt dann aber zurück, offenbar weil es in einer Folgereaktion wieder verbraucht wird. Zu seinen Lasten entsteht nach Gl 67 ein weiteres Dikation, das C,P-Bis(triphenylphosphonio)-methylphosphan 60, dessen Struktur aus seinem ^{31}P -NMR-Spektrum (ABM-Teil eines ABMX-Spinsystems) hervorgeht. $\delta\text{P}_\text{A} = +24$ und $\delta\text{P}_\text{B} = +23$ belegen zwei Triphenylphosphonio-Gruppen (vgl. Tab.9, Kap. 3.3, und Tab.19, Kap. 5.4), die mit einem dritten Phosphoratom, $\delta\text{P}_\text{M} = -114$, direkt, $\text{J}_{\text{AM}} = 260$ Hz, bzw. über eine Methylengruppe, $\text{J}_{\text{BM}} = 55$ Hz, verbunden sind. Die Kopplung zwischen beiden, $\text{J}_{\text{AB}} = 34$ Hz ist ähnlich groß wie die der beiden Triphenylphosphonio-Gruppen in 57ee (Tab.25) über ebenfalls drei Bindungen. Das Signal von P_M ist weiterhin durch einen direkt gebundenen Wasserstoff aufgespalten; die Größe der PH-Kopplung, $\text{J}_{\text{MZ}} = 228$ Hz entspricht etwa der in Triphosphandium-Ionen (vgl. Tab.19, Kap. 5.4) und bestätigt damit den Phosphancharakter von P_M .



Das der Dismutation von 2ek entstammende Hexakis(dimethylamino)-triphosphenium-Ion 2kk bleibt als AlCl_3 -Addukt oder in protonierter Form während des Beobachtungszeitraums im wesentlichen erhalten. Wie die separate Umsetzung von 2kk zeigt, Abb.25, sind für die Weiterreaktion zu 57kk erheblich längere Zeiten erforderlich. Das Chlormethylderivat wird dabei nicht beobachtet; die Chlormethylierung von 2kk ist offenbar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion 61.

Die in der Reihe 2ee, 2ek, 2kk abnehmende Geschwindigkeit der Chlormethylierung bedarf der Erläuterung. In dieser Reihenfolge, also mit zunehmendem $\text{Ph/Me}_2\text{N}$ -Austausch sollte sowohl die Basizität (Gleichgewichtskonstante K der AlCl_3 -Addition oder der Protonierung) wie auch die Nucleophilie (Geschwindigkeitskonstante k der Chlormethylierung) des zentralen Phosphors zunehmen. Da nun die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit durch den Quotienten k/K bestimmt wird, bedeutet ihr Abnehmen, daß sich der $\text{Ph/Me}_2\text{N}$ -Austausch über die Basizität stärker auswirkt als über die Nucleophilie.

Wie die in Abb.24 dargestellten Ergebnisse erkennen lassen, liegt es am Chlormethyl-triphosphandium-Ion selbst, ob es zum Diphosphiran weiterreagiert, und nicht an dem Triphosphenium-Ion, mit dem es dazu in Reaktion treten muß. Den Ausschlag gibt offenbar die Abspaltbarkeit eines Aminochlorphosphonium-Ions. Die verbleibende Restmolekel nimmt dann aus einem Triphosphenium-

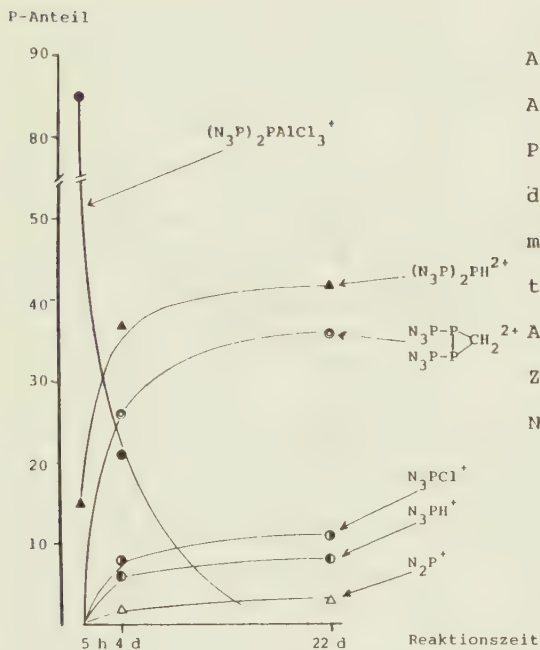
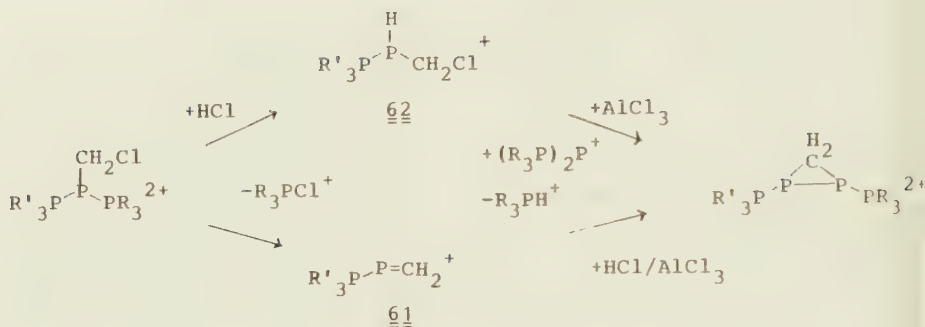


Abb. 25:

Anteile der auftretenden Phosphorverbindungen bei der Umsetzung von $\underline{\underline{2kk}}$ $AlCl_4^-$ mit $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 , aufgetragen gegen die seit der $AlCl_3$ -Zugabe verstrichenen Zeit; N steht für die NMe_2 -Gruppe.

Ion ein Phosphonio-phosphiniden auf, wobei bevorzugt Triphenylphosphan verdrängt wird und ins Phosphonium-Ion übergeht. Unklar bleibt, ob der (wohl aus dem Lösungsmittel stammende) Chlorwasserstoff schon im ersten oder erst im zweiten Schritt eingreift. Im einen Fall würde eine Reaktion vom Typ 64 oder 65 über ein Phosphonio-phosphheathen 61 laufen, im anderen Fall über ein Phosphonio-chlormethylphosphan 62. (Bei Diphosphonium-Ionen verläuft sonst die HCl-Spaltung allerdings in umgekehrter Richtung¹⁵³.)



Für die Reaktion eines Triphosphenium-Ions mit 61 bietet sich die mit den elektronenreichen Alkenen 31=3, 31=4 zum Vergleich an (s. Kap. 4.5). Auch die Bildung von 60 läßt sich über 61 (durch Addition von Ph_3P^+) wie über 62 (durch Substitution mit Ph_3P) verstehen.

Die Tetrachloroaluminate von 57ej und 57ek konnten aus der Reaktionslösung kristallin isoliert, da sie sich beim Wiederauflösen zersetzen, allerdings nicht umkristallisiert werden. Die Röntgenstrukturbestimmung* an einem Einkristall von 57ej 57ej $(\text{AlCl}_4^-)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$, $\underline{a} = 990.7(2)$, $\underline{b} = 3637.6(6)$, $\underline{c} = 1234.0(2)$ pm, $\beta = 92.53(1)^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.394 \text{ g/cm}^3$ für $Z = 4$ bei -40°C . Die Struktur wurde zu $R = 0.114$, $R_w = 0.112$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 442 Parameter in zwei

* Diese Struktur stammt von Dr. G. Müller an der Technischen Universität München.

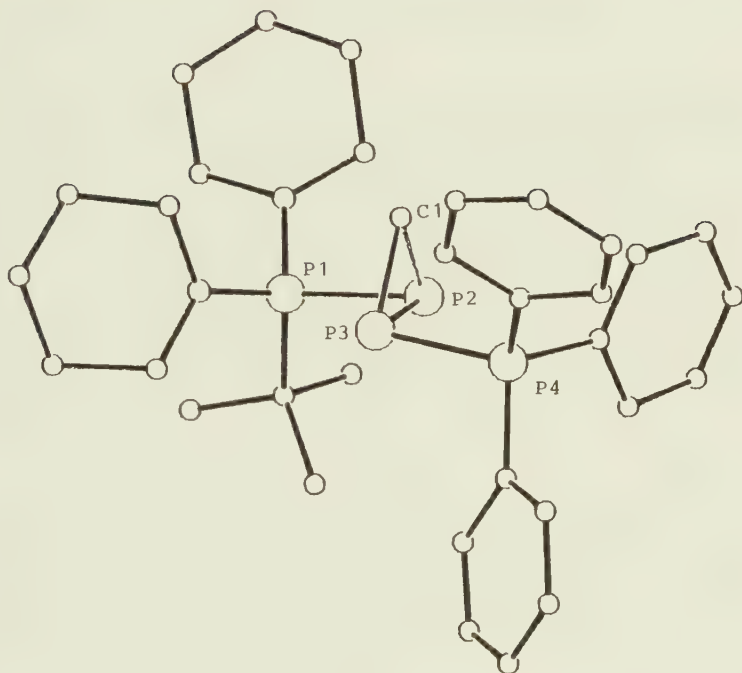


Abb.26: Struktur von 57ej im Kristall 57ej (AlCl₄⁻)₂. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): P1-P2 224.3(4), P2-P3 221.0(5), P3-P4 221.2(4), P2-C1 187(1), P3-C1 184(1), P2-C1-P3 73.2(5), P2-P3-C1 53.9(4), P3-P2-C1 52.9(4), P1-P2-P3 94.1(2), P4-P3-P2 97.1(2).

großen Blöcken und 4980 beobachtete Reflexe ($\text{Mo}_{K\alpha}$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.572$) verfeinert.

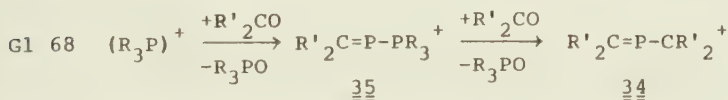
Die Phosphonioresste sind wie die Reste in anderen untersuchten Phosphordreiringheterocyclen trans angeordnet^{29,154}. Der Torsionswinkel P1-P2-P3-P4 von 169.4° weicht nur wenig vom Idealwert 180° ab, wahrscheinlich eine Folge von Packungseffekten. Die Bindungslängen und -winkel im Dreiring schließen sich denen der untersuchten Beispiele an: d-PP im Ring bei 219-223 pm, Winkel am Phosphor bei $50-60^\circ$ ^{29,154}. Kürzere Bindungslängen werden in den Dreiringen mit Metall als Heteroatom^{154b)c)d)} und in Tetraphosphabicyclobutan¹⁵⁴ⁱ⁾ beobachtet: d-PP = 213-216 pm.

Die beiden Phosphonium-Zentren sind in guter Näherung tetraedrisch konfiguriert, ihre Konformation ist sicherlich sterisch bedingt und muß auch den Raumbedarf der freien Elektronenpaare an den Dreiring-Phosphoratomen P2 und P3 berücksichtigen. Die exocyclischen Winkel zu den Phosphonio-Substituenten sind kleiner als 100° und unterscheiden sich damit von den exocyclischen Winkeln am Phosphor in den meisten anderen Phosphordreiringheterocyclen (Winkel $100-110^\circ$).

7. Ausblick

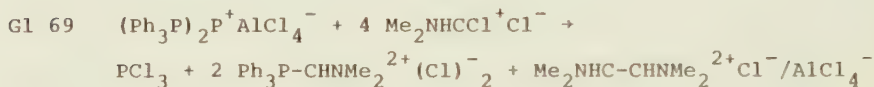
Die in Kap. 4 mit 6 aufgezeigten Reaktionsweisen des zentralen Phosphors eines Triphosphenium-Ions läßt an eine Menge Reaktionen denken, in die er als Nucleophil, Elektrophil oder Biphil eingeht. Zu einer dieser Reaktionen wurden im Rahmen dieser Arbeit einige Vorversuche unternommen, deren Ergebnis noch unschlüssig ist, die ich aber nachfolgend erwähnen möchte, um diese Möglichkeiten aufzuzeigen. Weitere sollen nur als Gedanken vorgestellt werden.

Aufgrund der mehrfach angesprochenen Analogie zu Carbodiphosphoranen könnte man daran denken, daß die Triphosphenium-Ionen wie diese¹³² Wittig-Reaktionen eingehen und dabei Phosphonio-phosphaalkene 35 und Phosphaallylkationen 34 liefern.



Letztere sind sehr beständig, wenn mindestens ein R' pro C-Atom ein Aminorest ist. Deshalb wurden 2ee AlCl₄⁻ mit (Me₂N)₂CO (V166) und 2kk AlCl₄⁻ mit DMF (V167) umgesetzt. Das Ausbleiben jeglicher Reaktion liegt sicher an der Reaktionsträgheit der beiden Carbo-nylverbindungen. Vom reaktiven Dichlorid des Dimethylformamids wird andererseits der zentrale Phosphor 2ee zu PCl₃ aufchloriert (V168). Daneben entstehen weitere phosphorhaltige Verbindungen mit δ³¹P bei +15 und +14 (in geringem Ausmaß bei +47, +43 und -100). Untersuchungen¹⁵⁵ zur Reaktion von PPh₃ mit Dimethylharnstoffdichlorid und AlCl₃ ergeben als Hauptprodukt Ph₃P-C(NMe₂)₂²⁺

mit $\delta^{31}\text{P} = +20$. Ein Signal mit $\delta^{31}\text{P} = -15, +14$ könnte demnach für ein Dikation $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CHNMe}_2^{2+}$ zutreffen. Die Reaktion wäre mit Gl 69 zu beschreiben.



Mit einem anderen 1,1-Dichlorid, dem Tetrachlorcyclopropen, setzen sich 2ee und 2v in Gegenwart von AlCl_3 oder SnCl_4 vollständig zu einem einzigen Produkt um.

Versuchsübersicht zu $2 \text{ AlCl}_4^- + \text{C}_3\text{Cl}_4 + \text{ECl}_n$

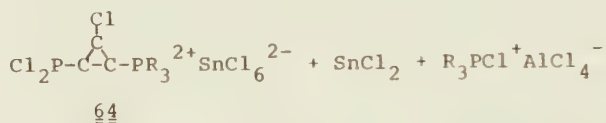
	<u>2ee</u>	<u>2v</u>
AlCl_3	169	171
SnCl_4	170	172

Die Reaktionslösungen der beiden 2v-Umsetzungen besitzen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein identisches ABX-Spinsystem, die der 2ee-Umsetzung mit AlCl_3 nur ein ABX-Spinsystem, mit SnCl_4 ein AX-Spinsystem neben dem Singulett für Ph_3PCl^+ (^{31}P -NMR-Daten in Tab.26). Weitere Analysedaten stehen nicht zur Verfügung. Diese ABX-Systeme könnten durch Verbindungen des Typs 63, das AB-System durch die Verbindung des Typs 64 erklärt werden. Die Gleichungen 70 und 71 beschreiben deren Entstehung. $\delta_{\text{A,B}}$ liegen in dem für die jeweilige Phosphoniogruppe typischen Bereich (vgl. Tab.9, Kap. 3.3, und Tab.19, Kap. 5.4). δ_{X} der beiden ABX-Systeme mit +61 und +167 liegt in einem Tieffeldbereich,

der für einen dreiwertigen Phosphor mit einem gebundenen Chloratom neben einer Phosphoniogruppe auch an anderer Stelle beobachtet wurde (vgl. Tab.3,4a in Kap. 1.3); δ_X mit +190 des AX-Systems spricht für einen R_3PCl_2 -Phosphor (vgl. Tab.3 in Kap. 1.3). Ihrer Größe nach entstammt die Kopplung zwischen P_A und P_X einer direkten PP-Bindung, die beiden übrigen lassen sich auf J_{PCCP} und J_{PPCCP} zurückführen. J_{PCCP} ist hier zwar ungewöhnlich groß; daß die PP-Kopplung über eine CC-Doppelbindung jedoch die Größe von 150 Hz annehmen kann, zeigt ein verschieden substituiertes o-Phenylendiphosphan¹⁵⁶.

Tab.26: ^{31}P -NMR-Daten von $\text{R}_3\text{P}_A - \text{P}_X\text{Cl} - \overset{\text{C}}{\overset{|}{\text{C}}} - \text{C} - \text{P}_B\text{R}_3$ ³⁺ (63) und $\text{R}_3\text{P}_A - \overset{\text{C}}{\overset{|}{\text{C}}} - \text{C} - \text{P}_X\text{Cl}_2$ ²⁺ (64).

PR_3		$\delta^{31}\text{P}_{A,B}$	$\delta^{31}\text{P}_X$	J_{PP} [Hz]
PPh_3	<u>63eee</u> $(\text{AlCl}_4^-)_3$	A +24 B +33	+107	AB 21 AX 354 BX 136
dppe	<u>63v</u> $(\text{AlCl}_4^-)_3 /$ <u>63v</u> $(\text{SnCl}_6^{2-})_{3/2}$	A +15 B +26	+61	AB 6 AX 354 BX 20
PPh_3	<u>64e</u> SnCl_6^{2-}	+30	+190	118



Diese noch nicht aufgeklärten Reaktionen neben den Ergebnissen aus den CH_2Cl_2 -Umsetzungen (Kap. 6.2) deuten auf ein weites Feld - sicher überraschungsreicher - Möglichkeiten der Umsetzungen von Triphosphenium-Ionen mit Dichloriden des Kohlenstoffs, des Phosphors selbst (R_3PCl_2) oder auch der Übergangsmetalle.

Für die Triphosphenium-Ionen sind auch Reaktionen mit α, β -Diimininen oder ähnlichen Verbindungen, die das P^+ in Ringssysteme übernehmen könnten, oder mit Acetylen denkbar, die über eine Etheneinschiebung in die PP-Bindung zu vinylogenen Triphosphenium-Ionen (vergleichbare Beispiele sind 63 und 64) oder über die Phosphansubstitution zu Phosphirenen führen könnten.

8. Tabellen-Anhang

Tab.1: $\delta^{11}\text{B}$ in Boranphosphanaddukten, $\delta^{13}\text{C}$ in Carbodiphosphor-
anen, $\delta^{51}\text{V}$ und $\delta^{183}\text{W}$ in Phosphankomplexen sowie in
Klammern die jeweiligen Phosphor-Element-Kopplungen in Hz.

	$\delta^{11}\text{B}^{94}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{51}\text{V}^{93}$	$\delta^{183}\text{W}$
L	LBH_3	L_2C	$\text{LV}(\text{CO})_3\text{Cp}^-$	$\text{LW}(\text{CO})_5$
PMe_3		11 (78) ¹⁵⁷	-1420 (150) ⁹³	
PPhMe_2	-36 (60)	6 (75) ¹⁵⁸	-1396 (171) ⁹³	-2205 (230) ⁹²
PPh_2Me	-37 (59)	13 (93) ¹⁵⁷	-1350 (150) ⁹³	-2192 (237) ⁹²
PPh_3			-1316 (157) ⁹³	(280) ¹⁵⁹
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	-43 (95)	-7 (305) ⁹⁸	-1340 (230) ⁹³	-2270 (310) ⁹²
$\text{P}(\text{OMe})_3$	-46 (97)		-1480 (300) ⁹³	-2354 (386) ⁹²
PBu_3	-38 (57)		-1421 (195) ⁹³	(200) ¹⁵⁹

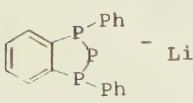
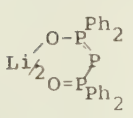
Tab.2: Chemische Verschiebung des Komplexzentrums E in Di-
phosphanchelaten $\text{L}_2\text{EL}'_n$ sowie in Klammern die dazuge-
hörigen Phosphor-Element-Kopplungen in Hz; $\delta^{185}\text{Pt}$ ist
relativ zum cis-Komplex $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PtMe}_2$.

	$\delta^{51}\text{V}^{93}$	$\delta^{51}\text{V}^{93}$	$\delta^{183}\text{W}$	$\delta^{185}\text{Pt}^{161}$
L	$\text{L}_2\text{V}(\text{CO})_2\text{Cp}^-$	$\text{L}_2\text{V}(\text{CO})_4^-$	$\text{L}_2\text{W}(\text{CO})_4$	L_2PtMe_2
PPh_2Me	-1250 (160) ¹⁶⁰	-1730	-2007 (225) ⁹² *	0 (1851)
dppm	-870 (35) ¹⁶⁰	-1590	(202) ¹⁶²	+704 (1434)
dppe	-1110 (51) ¹⁶⁰	-1790 (225) ¹⁶⁰	-2550 (230) ¹⁶³	-9 (1794)
dppp	-1360	-1723 (190) ¹⁶⁰	-2693 (222) ¹⁶³	+5 (1790)
dppb	-937 (38) ¹⁶⁰	-1699	-2734 (231) ¹⁶³	-59
* $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{W}(\text{CO})_4$				

Tab.3 : Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] am zweifachkoordinierten Phosphor in X-P=Y, in denen mindestens eine Gruppe über P als Nachbaratom gebunden ist.

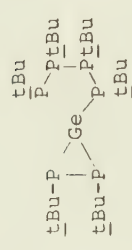
	d PX	d PY	< XPY	Lit.
$\text{tBu}_2\text{P}=\text{P}=\text{CPhSiMe}_3$	223	167	105	112
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{P}=\text{P}=\text{C} \diagdown \\ \text{Me}_3\text{SiO} \quad \quad \quad \text{OSiMe}_3 \end{array}$	217.1	168.4	100.3 100.7	164
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{P}=\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	185.0 187.0	201.4 200.4	108.2 108.9	165
$\text{Ttb}-\text{P}=\text{P}-\text{Ttb}$	185.9	203.4	102.8	166
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	176.9	203.4	102.2	167
$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{Ttb}-\text{P}=\text{P} \\ \diagdown \\ \text{Ttb} \end{array}$	186.3	205.4	99.9	136a
$\begin{array}{c} \text{Cr}(\text{CO})_5 \\ // \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}-\text{P}=\text{P} \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2 \end{array}$	183.6	202.7	105.9	136b
$\begin{array}{c} \text{Fe}(\text{CO})_4 \\ // \\ \text{Ttb}-\text{P}=\text{P} \\ \diagdown \\ \text{Ttb} \end{array}$	185.9	205.0	108.4	136c

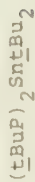
Fortsetzung Tab.3

	d PX	d PY	< XPY	Lit.
$\text{Ttb-P}=\text{P} \begin{array}{l} \text{Cr(CO)}_5 \\ \text{Mes} \end{array}$		203.9	109.6	136d
	216.8	215.3	96.9	168
	212.3	215.9	95.3	61
$(\text{iPrO})_2\text{P}=\text{P}=\text{P}(\text{OiPr})_2 - \text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_2^+$	212.0	204.0	95.1	169

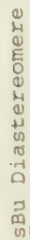
Tab. 4: ^{31}P -NMR-Daten des Phosphors in den Dreiringheterocyclen $(\text{RP})_2\text{ER}_n$,

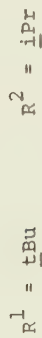
$(\text{tBuP})_2\text{BNR}_2$	R = Et	$^{31}\text{P}_\text{A}$	$^{31}\text{P}_\text{B,C}$	$J_\text{PP}[\text{Hz}]$	Lit.
	<u>iPr</u>	-153			29
	Me, Bu	-159			29
	Me, <u>tBu</u>	-146	-150	-76	29
	Me, <u>tBu</u>	-140	-169	-77	29
	Me, <u>cHex</u>	-147	-157	-76	29
	Me, Ph	-142	-155	-79	29
	Ph	-151			29
$(\text{tBuP})_2\text{CR}_2$	R = H	-169			29
	H, Me	-129	-139	-162	29
	Me	-92			29
	Cl	-76			29
$(\text{PhP})_2\text{CMe}_2$		-122			29

$(\bar{t}BuP)_2C=CR_2$	R = H	-143	29
	Me	-139	29
	4-ClC ₆ H ₄	-150	29
	Isomere	-132	170
		-140	
$(\bar{t}BuP)_2SiR_2$	R = Me	-133	29
	Ph	-122	29
	Isomere	-152	29
		-145	
$(\bar{t}BuP)_2GeR_2$	R = Et	-127	22
	Ph	-113	29
		-96	171
		-150	



$3l_P^A$	$3l_{P_{B,C}}$	$J_{PP}(\text{Hz})$	lit.
-73			29
-67			29
			29
-62	-86	-187	172
-68			172
-71	-79	-215	172
-67			172
-157	-171	-171	29
-145	-157	-174	29
-129	-132	-185	29
-136	B -141 C -137	AB -225 AC -186 BC -201	173
-137	B -141 C -137	AB -250 AC -181 BC -200	





-132	B -136 C -138	AB -243 AC -186 BC -184	29
-133	B -141 C -137 BC -1	AB -246 AC -184 BC -186	29
-72	-108	-201	29
-139	-142	-185	29
-132	-147	-187	29
-127	-152	-204	174

tBu

cHex

Ph

CH(SiMe₃)₂

Ph

tBu

Ph

iPr

-69	-128	-192	29
-109	B -113 C -100	AB -189 AC -205 BC -262	29
-137	-163	-186	29
-150	B -149 C -141	AB -180 AC -195 BC -216	29
-140	-134	-190	29
-152	B -124 C -137	AB -185 AC -184 BC -227	29

		$R^1 = Ph$	$R^2 = Et$	$^{31}P_A$	$^{31}P_{B,C}$	$J_{PP} [Hz]$	Lit.
				-139	-152	-186	29
				-148	B -142 C -139	AB -183 AC -185 BC -220	29
		$\underline{tBu}$	Li	-119	-224	-269	175
		$\underline{tBu}$	$SiMe_3$	-90	B -111 C -224	AB -225 AC -160 BC -307	176
		$SiMe_3$	Me	-176	-70	-232	176
		$SiMe_3$	Ph	-176	-56	-235	176
		$SiMe_3$	NMe_2	-161	+66	-272	176
				-227	B -105 C -174	AB -180 AC -249 BC -208	177
		$R^1 = SiMe_3$	$R^2 = \underline{tBu}$ $R^3 = P(SiMe_3)_2$				
			$R^2 = Cl$ $R^3 = P(SiMe_3)_2$	-185	B +10 C -142	AB -232 AC -232 BC -232	177
		$R^1 = SiMe_3$					
				-137	B -48 C -48	AB -175 AC -175 BC -213	178



	-96	B -90 C -158	AB -221 AC -172 BC -234	179
	-223	-20	-242	180
	-223	-43 (B)	-255	
	-287	-79	-225	180
	-109	B -120 C -45	AB -146 AC -212 BC -254	181
	-112	B -111 C -90	AB -147 AC -213 BC -244	181
	-78	B -38 C -8	AB -178 AC -249 BC -268	181
	-83	B -29 C -57	AB -180 AC -253 BC -253	181
	-45 -52	-86	-231	29

R = SiMe₃

R = SiMe₃

R = iPr

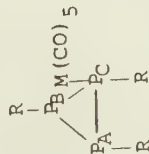
R = iPr

tBu

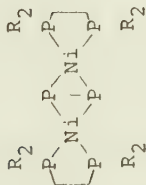
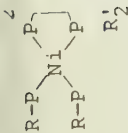
tBu

Isomere

(tBuP)₂As⁻tBu



$(\underline{t}\text{BuP})_2\text{Sbt}\underline{t}\text{Bu}$	Isomere	31P		
		31P_A	$31\text{P}_{\text{B,C}}$	$J_{\text{PP}}[\text{Hz}]$ Lit.
		-40	-69	-246 29
		-43		
$(\text{RP})_2\text{S}$	R = $\underline{t}\text{Bu}$	-92		29
	Ttb	-65		182
	Mes, Ttb	-82	-84	183
	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	-22		184
$(\text{RP})_2\text{Se}$	R = Ttb	-47		183
	Mes, Ttb	-69	-72	183
$\begin{array}{c} \text{HP} \diagup \text{Cf} \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{HP} \diagdown \text{Cp} \end{array}$		+203		185
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si}-\text{P} \diagup \text{PR}_3 \\ \\ \text{Ni} \diagdown \text{PR}_3 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{P} \end{array}$	R = Me	-72		186
	Et	-62		186
	Bu	-62		186



R = Me	R' = $\overline{\text{cHex}}$	-30	187
$\overline{\text{tBu}}$	Et	+55	187
$\overline{\text{tBu}}$	$\overline{\text{cHex}}$	+39	187
$\overline{\text{tBu}}$	Ph	+66	187
Ph	Et	-19	187
Ph	$\overline{\text{cHex}}$	-34	187
SiMe ₃	Et	-101	187
SiMe ₃	$\overline{\text{cHex}}$	-103	187
R = Et		+133	187
$\overline{\text{cHex}}$		+135	187
Ph		+161	187
R = Ph	PR' ₃ = dppe	+34	188
C ₆ F ₅	dppe	+2	188
C ₆ F ₅	PPh ₃	+32	188
R = Ph	PR' ₃ = dppe	-24	188
Ph	PPh ₃	+18	188
Ph	PPhMe ₂	+4	188
C ₆ F ₅	PPh ₃	-22	188

C) Experimenteller Teil

1. Analysen und Spektren

Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen ermittelt. Schmelzpunkte wurden im abgeschlossenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert. An einem Varian-FT-80-A-Gerät wurden ^{31}P -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{119}Sn -NMR-, an einem Jeol-FX-90-Gerät ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf 85%ige H_3PO_4 (extern) bzw. TMS (intern) als Standard bezogen und zu tiefem Feld hin positiv angegeben.

2. Lösungsmittel

THF, Diethylether und Monoglyme wurden vor Gebrauch durch Rückflußkochen über Nacht mit Natrium/Benzophenon absolutiert. Acetonitril wurde 24 h über P_2O_5 rückflußgeköcht, anschließend destilliert und über Molekularsieb $3\text{\AA}$ (Merck) aufbewahrt. Die anderen Lösungsmittel wurden über eine Molekularsiebsäule ($4\text{\AA}$, Merck) absolutiert.

3. Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen, deren Darstellung hier nicht beschrieben wurde, waren käuflich oder standen aus der Chemikaliensammlung zur Verfügung. Bei den AlCl_3 -Umsetzungen wurde, wenn nicht anders angegeben, käufliches, sublimiertes AlCl_3 (Fluka) verwendet.

Tert.butyl-dipiperidinophosphan

Zu 19.41 ml (196.00 mmol) Piperidin in 400 ml Toluol wurden 7.42 g (46.67 mmol) PtBuCl_2 in 50 ml Toluol und 150 ml Monoglyme bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb 30 min zugetropft. Es entstand ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionslösung wurde 4 h rückflußgekocht. Nach dem Abfristen des Niederschlags wurden die Lösungsmittel bei 1 bar und bei 0.06 bar das Produkt als Fraktion bei 89-90°C abdestilliert. Ausbeute: 8.06 g (67.4%).

^1H -NMR-Spektrum: $\delta = 1.0$ (d, $J_{\text{PCCH}} = 13.4$ Hz, CH_3 , 1.5 (m, CH_2 -3,4,5), 3.1 (m, CH_2 -2,6); Intensitätsverhältnis 9:12:8.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 115.8$

Bis(dimorpholinophosphino)methan

11.09 ml (127.25 mmol) Morpholin wurden in 300 ml Petrolether (niedrigsiedend) bei 0°C vorgelegt und unter Rühren 2.2 ml (14.97 mmol) $(\text{Cl}_2\text{P})_2\text{CH}_2^{190}$, gelöst in 50 ml Petrolether, zuge- tropft. Es entstand farbloser Niederschlag. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag durch eine Fritte abfiltriert und 7 mal mit 100 ml Diethylether gewaschen. Die vereinten Fil-

trate wurden bis zur Trockne eingedampft und der weiße Rückstand in 5 ml CHCl_3 aufgeschlemmt, filtriert und i.V. getrocknet.

Ausbeute an Rohprodukt: 1.68 g

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 83.4$ (s, 3u, 95%), AB ($\delta_{\text{A}} = 75.4$, $\delta_{\text{B}} = 30.2$, $J_{\text{PP}} = 74.5$ Hz, unb., 5%).

4. Versuche 1 - 172

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Geräte wurden vor der Verwendung bei 100°C ausgeheizt, evakuiert und anschließend mit Argon beschickt. Falls nicht anders angegeben, wurden die Substanzen innerhalb von 0.5 bis 1 min zu den vorgelegten Reaktionspartnern zugetropft oder zugeschüttet. Bei den Angaben zu den ^{31}P -NMR-Spektren bedeuten die Prozentzahlen, wenn nicht anders erläutert, die aus den Signalintensitäten entnommenen Molprozent der jeweiligen Verbindung in den Reaktionslösungen. Unbekannte Signale werden mit unb. bezeichnet. Die ^{31}P -NMR-Daten der Triphosphenium-Ionen sind in Tab.8 Tab.8, Kap. 3.3, die der Triphosphandium-Ionen in Tab.19, Kap. 5.4, Kap. 5.4, die der Chlor- und Bromphosphonium-Ionen in Tab.1, Kap. Kap. 1.2 aufgenommen. Die Menge des auftretenden orangen Niederschlags wurde an der Füllhöhe, die der Niederschlag relativ zur Reaktionslösung in einem 10-mm-NMR-Rohr einnimmt, abgeschätzt.

Versuch 1: $\text{PBu}_3 + \text{PCl}_3$

Zu 0.85 ml (3.45 mmol) PBu_3 in 7 ml CH_2Cl_2 wurden 0.10 ml (1.15 mmol) PCl_3 bei Raumtemp. zugetropft und 10 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 105.2$ (s, Bu_3PCl^+ , 50%), A_2B (2bb, 50%).

Die Reaktionslösung wurde langsam eingeeengt (0.2 ml/d) und 4 d bei $+3^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Dabei entstand eine gelbe Trübung. Nach vollständigem Eindampfen blieb ein gelbes, sehr viskoses Öl zurück.

Versuch 2: $\text{PPhMe}_2 + \text{PCl}_3$

Zu 0.98 ml (6.90 mmol) PPhMe_2 in 25 ml CH_2Cl_2 wurden 0.20 ml (2.30 mmol) PCl_3 bei 25°C zugetropft. Nach 2 min setzte die Abscheidung orangen Niederschlags ein.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ (2cc, 80%), 33.6 (s, unb., 20%).

Nach 10 d Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 3×5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet. Ausbeute: 0.35 g. Schmp. $>350^\circ\text{C}$. Gesamtanalyse in Tab.5, Kap. 1.4. Aus dem Filtrat setzte sich die Abscheidung des orangen Niederschlags fort.

Versuch 3: $\text{PPh}_2\text{Me} + \text{PCl}_3$

Zu 0.60 ml (3.21 mmol) PPh_2Me in 2 ml CH_2Cl_2 wurden 0.09 ml (1.07 mmol) PCl_3 bei Raumtemp. zugetropft und 1 min geschüttelt. Es entstand innerhalb 5 h oranger Niederschlag (ca. 1/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = 63.0$ (s, $\text{MePh}_2\text{PCl}^+$, 48%), A_2B (2dd, 38%), -27.0 (s, PPh_2Me , 14%).

Versuch 4: $\text{PPh}_3 + \text{PCl}_3$

Zu 1.69 g (6.45 mmol) PPh_3 in 10 ml CH_2Cl_2 tropften bei Raumtemp. 0.19 ml (s.15 mmol) PCl_3 . Die Lösung wurde 60 d gerührt und noch 30 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Der entstandene orange Niederschlag wurde abfiltriert, mit 2×1 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet. Ausbeute: 0.10 g. Schmp. -300°C . CH-Analyse in Tab.5 Kap. 1.4.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung nach 90 d): $\delta = 219.4$ (s, PCl_3 , 30%), -5.3 (s, PPh_3 , 70%).

Versuch 5: dppe + PCl_3

Zu 0.25 g (0.63 mmol) dppe in 2 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.04 ml (0.42 mmol) PCl_3 zugetropft. Die klare, hellgelbe Lösung wurde 10 s geschüttelt und 14 d bei 25°C aufbewahrt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 74.2$ (s, 4v, 26%), 30.2 (s, unb., 27%), -14.3 (s, unb., 20%), A_2B (2v, 27%).
8%), -14.2 (s, unb., 8%). (4v: $\delta = 66$ bis 74)

Versuch 6: $\text{PBu}_3 + \text{PBr}_3$

0.19 ml (2.00 mmol) PBr_3 wurden zu 148 ml (6.00 mmol) PBu_3 in 4 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. zugetropft. Sofort entstand oranger Niederschlag (ca. 3/4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = 91.4$ (s, 85%, Bu_3PBr^+ , 85%), A_2B (2bb, 15%).

Versuch 7: $\text{PPhMe}_2 + \text{PBr}_3$

a) Zu 1.35 ml (9.48 mmol) PPhMe_2 in 7 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.30 ml (3.16 mmol) PBr_3 zugetropft. Sofort entstand oranger Niederschlag. Dieser wurde nach 10 d Rühren abfiltriert, mit 3×5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet. Ausbeute: 0.41 g. Schmp. $>300^\circ\text{C}$. Gesamtanalyse: Tab.5, Kap. 1.4.

b) Zu 6.50 ml (45.30 mmol) PPhMe_2 in 60 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0°C 1.19 ml (12.53 mmol) PBr_3 , gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 , innerhalb 5 min zugetropft und 2 h bei 0°C gerührt. Es entstand farbloser Niederschlag.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): A_2B ($\underline{\underline{2\text{CC}}}$).

Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 3×5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet. Schmp.: 241°C , Ausbeute: 3.80 g (100%) berechnet für

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{P}$ (297.9) Ber. C 32.25 H 3.72

Gef. C 33.09 H 4.61

Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i.V. abdestilliert. Es blieb ein gelbes, sehr viskoses Öl zurück, das sich nicht mechanisch von der Reaktionsgefäßwand ablösen ließ. Beim Wiederauflösen in 5 ml CH_2Cl_2 schied sich oranger Niederschlag ab (ca. 1/6).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 34.6$ (s, unb., 28%), 30.9 (s unb., 3%), 29.9 (s, unb., 3%), 27.6 (s, unb., 14%), 23.3 (s, unb., 3%), 22.3 (s, unb., 3%), 7.9 (s, unb., 11%), A_2B ($\underline{\underline{2\text{CC}}}$, 35%).

c) Zu 1.35 ml (9.48 mmol) PPhMe_2 in 15 ml CH_2Cl_2 wurden 0.30 ml (3.16 mmol) PBr_3 bei -30°C zugetropft und 20 min gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde 10 d bei Raumtemp. gerührt und noch weitere 20 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Der dabei ausgefallene orange Niederschlag wurde abfiltriert, mit 3 x 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet, Ausbeute: 0.31 g. Schm. $>300^\circ \text{C}$. Gesamtanalyse Tab.5, Kap. 1.4.

Versuch 8: $\text{PPh}_2\text{Me} + \text{PBr}_3$

Zu 0.60 ml (3.21 mmol) PPh_2Me in 2 ml CH_2Cl_2 wurden 1.00 ml (1.07 mmol) PBr_3 bei Raumtemp. zugetropft und 10 s geschüttelt. Es entstand oranger Niederschlag (ca. 4/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ (2dd)

Versuch 9: $\text{PPh}_3 + \text{PBr}_3$

Zu 1.56 g (5.97 mmol) PPh_3 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.19 ml (1.99 mmol) PBr_3 in 5 ml CH_2Cl_2 zu. Es entstand oranger Niederschlag (ca. 4/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = 33.1$ (s, unb., 17%), -3.7 (s, PPh_3 , 83%).

Versuch 10: $\text{dppe} + \text{PBr}_3$

Zu 0.82 g (2.06 mmol) dppe in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.13 ml (1.37 mmol) PBr_3 zugetropft und 1 h gerührt. Die klare hellgelbe Lösung wurde langsam eingeeengt (0.3 ml/d) und bei

-20°C aufbewahrt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{2v}}$).

Es entstand nach 14 d weißer Niederschlag, der nach weiteren 14 d abfiltriert, mit 3×5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet wurde. Ausbeute: 0.23 g (46.9%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{P}_2$ (718.0) Ber. C 43.49 H 3.37

Gef. C 41.14 H 3.92

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Kristalle in CH_2Cl_2 : $\delta = 59.1$ (s, unb., 10%), 58.7 (s, unb. 40%), 57.7 (s, unb., 50%), (vgl. $\underline{\underline{5v}} = 59.1$)

Nach vollständigem Eindampfen des Filtrats blieb ein weißes Pulver zurück. Beim Wiederlösen in CH_2Cl_2 fiel oranger Niederschlag aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 56.3$ (s, unb., 8%), 35.8 (s, unb., 15%), A_2B ($\underline{\underline{2v}}$, 77%), ($\underline{\underline{5v}}$: $\delta = 59.1$).

Versuche 11-14

0.26 ml (3.00 mmol) PCl_3 bzw. 0.28 ml (3.00 mmol) PBr_3 wurden in 4 ml CH_2Cl_2 bei -75°C im NMR-Rohr vorgelegt und zu getrennten Proben ein bzw. zwei Moläquivalente des jeweiligen Phosphors (s.u.) zugetropft. Das NMR-Rohr wurde ca. 1 min geschüttelt (Beobachtungen s.u.). Die ^{31}P -NMR-Messungen erfolgten anschließend bei -75°C (Tab. 27a) und nach Aufwärmen bei +25°C (Tab. 27b).

Versuch 11: $\text{PBu}_3 + \text{PCl}_3$

Es wurden 0.74 ml (3.00 mmol) und 1.48 ml (6.00 mmol) PBu_3 zu PCl_3 (Menge s.o.) zugetropft. Beide Proben waren bei -75°C und bei Raumtemp. klare Lösungen.

Tab.27: Beobachtbare ^3P -Signale und -Systeme bei den Umsetzungen von PBu_3 und PPhMe_2 mit PCl_3 und PBr_3 a) bei -75°C und b) nach Aufwärmen bei 25°C

Umsetzung	PR ₃ /PX ₃	System (Mol%)	δ ³¹ P _A	δ ³¹ P _B	J _{PP} [Hz]	Zuordnung	
a) V11 PBu ₃ + PCl ₃	1:1	AB (70)	+41	+67	452	$\overline{6\overline{b}}$	
		A ₂ B (3)	+49	-70	450	$\overline{8\overline{b\overline{b}}}$	
		s (23)	+218			PCl ₃	
		s (4)	+106			$\overline{4\overline{a}}$	
	2:1	AB (14)	+41	+67	452	$\overline{6\overline{b}}$	
		A ₂ B (35)	+49	-70	450	$\overline{8\overline{b\overline{b}}}$	
		AA'BB' (18)	+46	-21	AA' +31 AB -404 AB' +60 BB' -185	$\overline{16\overline{b\overline{b\overline{b}}}}$ X = Cl	
		s (20)	+105			$\overline{4\overline{b}}$	
	V12 PPhMe ₂ + PCl ₃	1:1	A ₂ B (66)	+34	-73	414	$\overline{8\overline{c\overline{c}}}$
			AA'BB' (3) *				$\overline{16\overline{c\overline{c\overline{c}}}}$ X = Cl
s (31)			+218			PCl ₃	
2:1		A ₂ B (78)	+34	-73	414	$\overline{8\overline{c\overline{c}}}$	
		A ₂ B (10)	+18	-156	431	$\overline{2\overline{c\overline{c}}}$	
		s (12)	+218			PCl ₃	

* für eine Auswertung ist die Intensität zu gering

V13 $\text{PBu}_3 + \text{PBr}_3$	1:1	AB (35)	+81	+32	452	$\overline{7b}$
		A_2B (4)	+33	-241	451	$\overline{2bb}$
		$AA'BB'$ (11)	+39	-5	$AA' + 32$ $AB - 398$ $AB' + 45$ $BB' - 215$	$\overline{16bb} \quad X = Br$
						PBr_3
V14 $\text{PPhMe}_2 + \text{PBr}_3$		s (20)	+230			$\overline{5b}$
		s (25)	+88			
	2:1	A_2B (17)	+33	-241	451	$\overline{2bb}$
		s (83)	+88			$\overline{5b}$
	1:1	AB (77)	+75	+21	437	$\overline{7c}$
		s (23)	+230			PBr_3
	2:1	A_2B (59)	+18	-156	430	$\overline{2cc}$
		s (9)	+28			unb.
		s (10)	+15			unb.
		s (22)	-1			unb.

Umsetzung	PR ₃ /PX ₃	System (Mol%) $\delta^{31}\text{P}_A$	$\delta^{31}\text{P}_B$	J _{pp} [Hz]	Zuordnung
b) V11 PBu ₃ + PCl ₃	1:1	bei +25°C nicht vermessen			
	2:1	A ₂ B (20)	+33 -229	473	<u>2bb</u>
V12 PPhMe ₂ + PCl ₃	1:1	s (56)	+219		PCl ₃
		s (22)	+70		unb.
		s (22)	+56		unb.
	2:1	bei +25°C nicht vermessen			
V13 PBu ₃ + PBr ₃	1:1	s (30)	+119		unb.
		s (70)	+91		<u>5b</u>
	2:1	s (90)	+91		<u>5b</u>
		A ₂ B (10)	+33 -229	473	<u>2bb</u>
V14 PPhMe ₂ + PBr ₃	1:1	s (65)	+228		PBr ₃
		s (35)	+67		unb.
	2:1	A ₂ B (56)	+17 -155	450	<u>2gg</u>
		s (22)	+35		unb.
		s (22)	-3		unb.

Versuch 12: $\text{PPhMe}_2 + \text{PCl}_3$

Es wurden 0.43 ml (3.00 mmol) und 0.86 ml (6.00 mmol) PPhMe_2 zu PCl_3 (Menge s.o.) zugetropft. Beim Erwärmen auf 25°C fiel aus beiden Proben oranger Niederschlag aus (ca. 1/6).

Versuch 13: $\text{PBu}_3 + \text{PBr}_3$

Bei der Zugabe von PBu_3 (Menge wie in Versuch 11) zu PBr_3 (Menge s.o.) entstand in beiden Proben während des Zutropfens hellgelber Niederschlag. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. lag in beiden Proben oranger Niederschlag vor (ca. 1/4).

Versuch 14: $\text{PPhMe}_2 + \text{PBr}_3$

Bei der Zugabe von PPhMe_2 (Menge wie in Versuch 12) zu PBr_3 (Menge s.o.) entstand in beiden Proben farbloser Niederschlag (ca. 1/4). Beim Aufwärmen färbte er sich orange.

Versuch 15: $\text{PBu}_3 + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

Zu 0.28 ml (1.13 mmol) PBu_3 in 4 ml CH_2Cl_2 wurden 0.12 g (0.90 mmol) AlCl_3 und 0.03 ml (0.38 mmol) PCl_3 bei 0°C zugegeben und solange gerührt, bis alles AlCl_3 gelöst war.

$^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 101.0$ (s, Bu_3PCl^+ , 50%), A_2B (2bb, 50%).

Nach langsamen Einengen der Lösung und Aufbewahren bei $+3^\circ\text{C}$ verblieb ein gelbes, sehr viskoses Öl.

Versuch 16: $\text{PPhMe}_2 + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

Zu 1.17 ml (8.22 mmol) PPhMe_2 in 15 ml CH_2Cl_2 wurden 0.73 g

(5.48 mmol) AlCl_3 und 0.24 ml (2.74 mmol) PCl_3 bei 0°C zugegeben und 2 h gerührt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 77.8$ (s, $\text{Me}_2\text{PhPCl}^+$, 46%), 60.9 (s, unb., 8%), A_2B ($\underline{\underline{2cc}}$, 46%).

Nach Eindampfen i.V. verblieb ein gelbes, sehr viskoses Öl. Das Aufbewahren der Reaktionslösung einer anderen Probe bei Raumtemp. führte zur Abscheidung orangefarbenen Niederschlags (ca. 1/10).

Versuch 17: $\text{PPh}_2\text{Me} + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

Zu 2.93 g (14.06 mmol) PPh_2Me in 7 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0°C 1.25 g (9.38 mmol) AlCl_3 und 0.39 ml (4.50 mmol) PCl_3 zugegeben. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 70.2$ (s, $\text{Ph}_2\text{MePCl}^+$, 50%), A_2B ($\underline{\underline{2dd}}$, 50%).

Nach wiederholtem langsamen Einengen und Aufbewahren bei $+3^\circ\text{C}$ verblieb ein orangefarbenes, sehr viskoses Öl. Das Aufbewahren der Reaktionslösung einer anderen Probe bei Raumtemp. führte zur Abscheidung orangen Niederschlags (ca. 1/5).

Versuch 18: $\text{PPh}_3 + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltriphosphenium-tetrachloroaluminat $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$

Zu 53.00 g (204.00 mmol) PPh_3 in 500 ml CH_2Cl_2 bei 0°C wurden 22.00 g (163.00 mmol) AlCl_3 zugegeben und sofort innerhalb 5 min 6.00 ml (68.77 mmol) PCl_3 unter Rühren zugetropft.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 65.3$ (s, Ph_3PCl^+ , 50%), A_2B ($\underline{\underline{2ee}}$, 50%).

Die Lösung wurde bei 3°C aufbewahrt und innerhalb zwei Wochen auf die Hälfte eingengt. Die dabei entstehenden hellgelben würfelartigen Kristalle von $\text{Zn}[\text{AlCl}_4] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden abgefrittet, mit 1 × 5 ml CHCl_3 gewaschen und i.V. getrocknet, Schmp.: 78°C, Ausbeute: 36.13 g (68.5%).



Ber. C 57.17 H 4.08

Gef. C 56.92 H 4.13

Die Kristalle sind bei -20°C 1 a unzersetzt haltbar, bei Raumtemp. zersetzten sie sich innerhalb von 14 d zu orangem Pulver.

Versuch 19: $\text{PPh}_2\text{Cl} + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

Zu einer Lösung von 2.23 g (10.13 mmol) PPh_2Cl in 15 ml CH_2Cl_2 wurden 1.08 g (8.10 mmol) AlCl_3 und 0.23 ml (2.70 mmol) PCl_3 zugegeben und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Es entstand eine klare gelbe Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 41.1$ (d, $J_{\text{PH}} = 587$ Hz, Ph_2ClP^+ , 62%), AB ($\delta_{\text{A}} = 71.6$, $\delta_{\text{B}} = 133.2$, $J_{\text{PP}} = 404$ Hz, 6g, 27%), AB ($\delta_{\text{A}} = 73.4$, $\delta_{\text{B}} = 0.2$, $J_{\text{PP}} = 392$ Hz, 18g, 11%).

Versuch 20: $\text{PPh}_2\text{NEt}_2^{191} + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

Zu einer Lösung von 0.31 g (1.20 mmol) PPh_2NEt_2 in 3 ml CH_2Cl_2 wurden 0.11 g (0.80 mmol) AlCl_3 zugegeben sowie 0.04 ml (0.40 mmol) PCl_3 anschließend zugetropft und solange geschüttelt, bis sich alles AlCl_3 gelöst hatte (ca. 5 min). Es entstand

eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = \text{AB}$ ($\delta_{\text{A}} = 111.3$, $\delta_{\text{B}} = 38.5$, $J_{\text{PP}} = 404 \text{ Hz}$, 19g, 27%), AB ($\delta_{\text{A}} = 51.7$, $\delta_{\text{B}} = -18.1$, $J_{\text{PP}} = 319 \text{ Hz}$, 18g, 73%).

Versuch 21: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3^{189} + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$ (frisch sublimiert)

0.54 ml (3.00 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und 0.09 ml (1.00 mmol) PCl_3 wurden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und nach 15 min mit 0.16 g (1.20 mmol) AlCl_3 bei Raumtemp. versetzt und solange geschüttelt, bis sich alles AlCl_3 gelöst hatte. In zeitlichen Abständen von 2 d wurden kleine Portionen an AlCl_3 in aufeinander folgenden Schritten zugegeben, so daß das in Klammern angegebene Molverhältnis $\text{PCl}_3/\text{AlCl}_3$ erreicht wurde, und bis zur vollständigen Lösung des AlCl_3 geschüttelt: 0.09g (1 : 1.88), 0.10 g (1 : 2.63), 0.15 g (1 : 3.75). Mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden die Anteile der Phosphorverbindungen festgestellt, s. Tab.28; die Auswertung erfolgte in Abb. 17.

Versuch 22: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$ (frisch sublimiert)

Ansatz mit 0.54 ml (3.00 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, 0.09 ml (1.00 mmol) PCl_3 und 0.31 g (2.30 mmol) AlCl_3 . Durchführung wie in Versuch 21, allerdings mit veränderten Mengen an zugesetztem AlCl_3 : 0.16 g (1 : 3.50), 0.13 g (1 : 4.50). Anteile der Phosphorverbindungen s. Tab.28; die Auswertung ist in Abb.17 dargestellt.

Versuch 23: $\text{P}(\text{NMe}_2)_2^+ \text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{NMe}_2)_3$ bzw. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{PCl}_3$

2.42 ml (13.33 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und 0.58 ml (6.67 mmol) PCl_3 wurden mit 7 ml CH_2Cl_2 auf 10 ml Lösung ergänzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 163.2$ (s, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$).

Der Lösung wurden bei 0°C 2.80 g (21.00 mmol) AlCl_3 zugefügt und 1 h gerührt. Für die weiteren Umsetzungen wurden drei 2-ml-Proben entnommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 265.0$ (s, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2^+$, 85%), 43.0 (s, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PH}^+$, 15%) (vgl. Tab.28).

In Probe A wurden 0.65 ml (3.60 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ bei Raumtemp. zugetropft (resultierendes Molverhältnis 5.0 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$: 3.2 AlCl_3 : 1.0 PCl_3), 2 min geschüttelt und nach 2 h und 20 d ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen, s. Tab. 28.

Probe B wurde mit 0.49 ml (2.70 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und 0.08 ml (0.90 mmol) PCl_3 versetzt und wie Probe A behandelt (Molverhältnis: 2.4 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$: 1.8 AlCl_3 : 1.0 PCl_3).

Probe C wurde mit 0.73 ml (4.00 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und 0.17 ml (2.00 mmol) PCl_3 versetzt und wie Probe A behandelt (Molverhältnis: 2.0 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$: 1.2 AlCl_3 : 1.0 PCl_3).

Versuch 24: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 + \text{AlCl}_3$ (frisch sublimiert), + PCl_3

2.76 ml (15.24 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ wurden mit 1.56 g (11.68 mmol) AlCl_3 in 8 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. durch 20-minütiges Rühren gelöst.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: s. Tab.29

Es wurden zwei Proben zu 2.6 ml entnommen. In eine Probe wurden nach 1 h, in die andere nach 18 h 0.11 ml (1.23 mmol) PCl_3 bei Raumtemp. zugetropft und 30 s geschüttelt. Das Produktverhältnis lt. ^{31}P -NMR-Spektrum, Tab.29, war identisch.

In einem getrennten Ansatz wurden 0.73 ml (4.00 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und 1.07 g (8.00 mmol) AlCl_3 in 4 ml CH_2Cl_2 wie oben behandelt. ^{31}P -NMR-Spektrum ist in Tab.29 integriert.

Versuch 25: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 + \text{AlCl}_3$ (frisch sublimiert), + PCl_3
0.80 ml (4.41 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und 0.32 g (2.40 mmol) AlCl_3 wurden bei 0°C in 4 ml CH_2Cl_2 bis zur vollständigen Lösung des AlCl_3 (ca. 20 min) gerührt. Anschließend wurden 0.11 ml (1.20 mmol) PCl_3 bei 0°C zugetropft und gerührt. 4 h nach Probenbereitung wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. In zeitlichen Abständen von 2 d wurden in aufeinander folgenden Schritten kleine Mengen an AlCl_3 zugegeben, so daß die in Klammern angegebenen Molverhältnisse $\text{PCl}_3/\text{AlCl}_3$ erreicht wurde, und bis zur vollständigen Lösung des AlCl_3 geschüttelt:
0.08 g (1 : 2.5), 0.11 g (1 : 3.9), 0.10 g (1 : 4.6), 0.17 g (1 : 5.9). Das jeweilige Produktverhältnis der Phosphorverbindungen wurde den ^{31}P -NMR-Spektren entnommen, Tab.29, und zu Abb.18a ausgewertet. Die letzte Lösung wurde nach 2 h, 3 d, 14 d und 200 d ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen, Tab. 29;; Auswertung in Abb.18b.

Versuch 26: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 + \text{AlCl}_3$ (frisch sublimiert), + PCl_3
Mit 1.02 ml (5.63 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, 0.26 g (1.95 mmol) AlCl_3 und 0.17 ml (1.95 mmol) PCl_3 sowie der weiteren Zugabe kleiner Mengen AlCl_3 wurde wie in Versuch 25 verfahren. Zugabe von AlCl_3 in Schritten von je 0.13 g vom Molverhältnis

Tab.28: Anteile der Phosphorverbindungen an der Gesamtintensität in den Versuchen 21, 22 (Zugabe von AlCl_3 zu Vorgemischen von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{PCl}_3$ und 23 (Zugabe von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ bzw. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{PCl}_3$ zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$); N steht für die NMe_2 -Gruppe. ^1H -NMR-Daten in Tab.23, Kap. 6.1, ^{31}P -NMR-Daten in Tab.24, Kap.6.1.

Molverhältnis			N_3PH^+	N_2P^+	$\text{N}_4\text{P}_2\text{Cl}^+$	N_5P_2^+
$\text{PN}_3/\text{AlCl}_3$	N_2PCl	N_3PAlCl_3				
V21						
3.00/1.20	42		5		13	40
3.00/1.88	13		8		43	36
3.00/2.63		3	11	24	37	25
3.00/3.75		2	17	69	12	
V22						
3.00/2.30			8	10	46	36
3.00/3.50		2	16	61	15	6
3.00/4.50		3	18	79		
V23						
2.00/3.00			15	85		
5.00/3.20			18	8		64
2.40/1.80			16	7	68	10 ^a
2.00/1.20	35		8		49	9 ^b
						8 ^b

a) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{RP-P}(\text{NMe}_2)_2^+$; b) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{RP-P}(\text{NMe}_2)\text{Cl}^+$.

Tab.29: Anteile der Phosphorverbindungen an der Gesamtintensität in den Versuchen 24 mit

26 (Zugabe von PCl_3 zu Vorgesamischen von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{AlCl}_3$ und anschließende Zugabe von AlCl_3 ; N steht für die NMe_2 -Gruppe. ^1H -NMR-Daten in Tab.23, Kap. 6.1, ^{31}P -NMR-

Daten in Tab.24, Kap. 6.1.

	2kK	43K K	54	55	56	57K K	58
PN ₃ /AlCl ₃	N ₃ P ⁺ ₃ N ₃ P ⁺	N ₂ PCl N ₃ PCl ⁺ N ₃ PAICl ₃ N ₃ PH ⁺	N ₃ P ⁺ ₃ PH ²⁺ N ₃ P ⁺	N ₄ P ₂ Cl ⁺ N ₂ P ⁺	N ₅ P ⁺ ₂	N ₃ P ⁺ ₃ CH ₂ ²⁺ N ₃ P ⁺ ₃	
V24							
1.00/2.00 ^a		5	36		42		
3.00/2.00 ^a					100		
3.00/2.00	39	14	16	18			
V25							
3.70/2.00	51	22	17		4		
3.70/2.50	51	5	17	16	4		
3.70/3.90	51		17	18	3		
3.70/4.60	51		17	22	3		
3.70/5.90, 2 h	48 ^b		17	22			
3 d	23 ^b	20		24		8	5
14 d		24		26		16	9
200 d		27		26		18	12

$\text{PCl}_3/\text{AlCl}_3$ 1 : 1.5 bis 1 : 3.5. Die Produktverhältnisse wurden in Tab. 29 zusammengestellt und zu Abb. 19 ausgewertet.

Versuch 27: $\text{P}(\text{OEt})_3 + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

Zu einer Lösung von 0.72 ml (420 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$ und 0.13 ml (1.40 mmol) PCl_3 in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.37 g (2.80 mmol) AlCl_3 zugegeben und 1 h gerührt. Es entstand eine klare Lösung:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 178.1$ (s, $\text{PCl}_2(\text{OEt})^*$, 23%), 167.3 (s, $\text{PCl}(\text{OEt})_2^*$, 6%), +47.4 (s, $(\text{EtO})_3\text{POAlCl}_3^{**}$, 185), 6.3 (s, $\{(\text{EtO})_2\text{PO}\}_2^{**}$, 4%), 3.8 (s, $(\text{EtO})_2\text{ClPO}^{**}$, 3%), -2.3 (s, $(\text{EtO})_3\text{PO}^{**}$, 12%), A_2B (2pp, 34%), (vgl. * in Tab.4, Kap. 1.3, ** in Tab.7, Kap. 1.8).

Versuch 28: $\text{P}(\text{OPh})_3 + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

Zu einer Lösung von 1.11 ml (4.20 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ und 0.13 ml (1.40 mmol) PCl_3 in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.37 g (2.80 mmol) AlCl_3 zugegeben und 1 h gerührt. Es entstand eine klare Lösung:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 177.9$ (s, $\text{PCl}_2(\text{OPh})$, 34%), 158.9 (s, $\text{PCl}(\text{OPh})_2$, 66%), (vgl. Tab.4, Kap. 1.3).

Versuch 29: $\text{dppe} + \text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$

Zu 1.27 g (3.19 mmol) dppe in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.28 g (2.13 mmol) AlCl_3 und 0.18 ml (2.13 mmol) PCl_3 zugegeben und 30 min gerührt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 82.2$ (s, unb., 4%), 74.8 (s, 4v, 21%),

41.8 (s, unb., 27%), A_2B ($\underline{\underline{2v}}$, 48%).

Nach langsamen Einengen und Aufbewahren bei +3°C blieb ein gelbes, viskoses Öl zurück.

Versuch 30: $PPh_3 + PCl_3 + TaCl_5$

1,1,1,3,3,3-Hexaphenyl-triphosphenium-hexachloro-
tantalat $\underline{\underline{2ee}}$ $TaCl_6^-$

Zu einer Lösung von 1.68 g (6.42 mmol) PPh_3 in 7 ml CH_2Cl_2 wurden 1.53 g (4.27 mmol) $TaCl_5$ bei Raumtemp. zugegeben. Es entstand wenig oranger Niederschlag. Sofort nach der $TaCl_5$ -Zugabe wurden 0.18 ml (2.14 mmol) PCl_3 zugetropft und 2 h bei Raumtemp. gerührt.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 65.7$ (s, Ph_3PCl^+ , 45%), -5.3 (s, PPh_3 , 10%), A_2B ($\underline{\underline{2ee}}$, 45%).

Der orange Niederschlag wurde abfiltriert, mit 3×5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet. Ausbeute: 0.22 g (8.3%), Schmp.: 180°C.

$C_{18}H_{15}Cl_5PTa$ (620.5)

Ber.	C 34.84	H 2.44
Gef.	C 30.41	H 3.04

Das Filtrat wurde langsam eingeeengt und bei 0°C aufbewahrt. Es entstanden hellgelbe Kristalle, die abgefrittet, mit 1 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet wurden. Ausbeute: 0.36 g (17%), Schmp. 167°C.

$C_{36}H_{30}P_3[TaCl_6]$ (949.2)

Ber.	C 45.53	H 3.19
Gef.	C 44.17	H 3.15

Versuch 31: $\text{PPh}_2\text{Me} + \text{PCl}_3 + \text{SnCl}_4$

Zu einer Lösung von 1.30 ml (7.00 mmol) PPh_2Me in 10 ml CH_2Cl_2 wurden 0.54 ml (4.60 mmol) SnCl_4 bei Raumtemp. zugetropft. Es entstand sofort weißer Niederschlag. Es wurden 0.40 ml (4.60 mmol) PCl_3 zugetropft; die Reaktionsmischung wurde 4 h gerührt. Nach 1 h wurde der weiße Niederschlag orange. Das Vertauschen der Zugabe von SnCl_4 und PCl_3 führte zum gleichen Ergebnis.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = 70.9$ (s, $\text{MePh}_2\text{PCl}^+$, 95%), 42.7 (s, unb., 5%).

Versuch 32: $\text{PPh}_3 + \text{PCl}_3 + \text{SnCl}_4$

Zu einer Lösung von 2.23 g (8.51 mmol) PPh_3 und 0.25 ml (2.84 mmol) PCl_3 in 15 ml CH_2Cl_2 wurden bei -5°C 0.67 ml (5.68 mmol) SnCl_4 zugetropft und 30 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 66.0$ (s, Ph_3PCl^+ , 42%), -3.5 (s, Ph_3P , 105), A_2B ($\underline{\underline{2\text{e}\text{e}}}$, 48%).

Die Reaktionslösung wurde auf die Hälfte eingeeengt und bei -20°C aufbewahrt. Nach 5 d setzte die langsame Abscheidung von orangem Niederschlag ein (nach 20 d ca. 1/10).

Versuch 33: $\text{dppe} + \text{PCl}_3 + \text{SnCl}_4$

Bis[1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-dihydro-1H-1,2,3 λ^5 -triphospholium]-hexachlorostannat ($\underline{\underline{2v}}$) $_2$ SnCl_6^{2-}

Zu einer Lösung von 0.59 g (1.48 mmol) dppe in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.12 ml (0.99 mmol) SnCl_4 und 0.08 ml

(0.99 mmol) PCl_3 zugetropft und 2 h gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{2v}}$, 95%), AB ($\delta_{\text{A}} = 73.8$, $\delta_{\text{B}} = 42.6$, $J_{\text{PP}} = 70.2$ Hz, unb., 5%).

Die Reaktionslösung wurde langsam eingeengt (0.1 ml/d) und bei -20°C aufbewahrt. Es entstanden farblose Kristalle, die abgefrittet, mit 3×2 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet wurden.

Ausbeute: 0.44 g (65.4%), Schmp.: 230°C .

$[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_3]_2[\text{SnCl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1360.1)

Ber.	C 47.69	H 3.85
Gef.	C 48.30	H 4.07

Versuch 34: $\text{PPh}_3 + \text{PCl}_3 + \text{NaBPh}_4$

a) Zu einer Lösung von 1.99 g (5.83 mmol) NaBPh_4 und 2.29 g (8.74 mmol) PPh_3 in 20 ml THF wurden 0.25 ml (2.91 mmol) PCl_3 bei 0°C zugetropft und 3 h gerührt. Es entstand farbloser Niederschlag (ca. 1/3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = 65.3$ (s, Ph_3PCl^+ , 19%), 29.7 (s, unb., 10%), 21.0 (s, unb., 30%), - 5.3 (s, PPh_3 , 22%), A_2B ($\underline{\underline{2eee}}$, 19%).

Der Niederschlag wurde abfiltriert und in 5 ml CH_2Cl_2 für eine ^{31}P -NMR-Spektren-Aufnahme teilweise gelöst.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 31.0$ (s, unb., 23%), 22.3 (s, Ph_3PO , 33%), -4.6 (s, PPh_3 , 44%).

Aus dem Filtrat fiel bei einer Aufbewahrungstemp. von $+3^\circ\text{C}$ oranger Niederschlag aus (nach 7 d ca. 1/10).

b) Die Umsetzung (Mengen wie in a)) wurde in 15 ml CH_2Cl_2

wiederholt (um NaBPh_4 in CH_2Cl_2 zu lösen, wurden 1.52 g (5.83 mmol) 18-Krone-6 dem Ansatz zugefügt). Es entstand farbloser Niederschlag (ca. 1/4), der abfiltriert wurde.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Filtrat): $\delta = 64.9$ (s, Ph_3PCl^+ , 16%), 29.2 (s, unb., 6%), -5.2 (s, PPh_3 , 65%), A_2B (2ee, 13%).

Aus dem Filtrat fiel bei $+3^\circ\text{C}$ oranger Niederschlag aus (nach 2 d ca. 1/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 65.3$ (s, Ph_3PCl^+ , 18%), 28.8 (s, unb., 18%), 5.2 (s, PPh_3 , 64%).

Versuch 35: $\text{PPh}_2\text{NEt}_2^{191} + \text{PCl}_3 + \text{NaBPh}_4$

Zu einer Lösung von 3.03 g (11.78 mmol) PPh_2NEt_2 und 2.69 g (7.86 mmol) NaBPh_4 in 50 ml Monoglyme wurden bei Raumtemp. 0.34 ml (3.93 mmol) PCl_3 zugetropft und 2 h gerührt. Es entstand farbloser Niederschlag (ca. 1/3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = 163.4$ (s, $\text{PCl}_2\text{NEt}_2^*$, 6%), 155.7 (s, $\text{PCl}(\text{NEt}_2)_2^*$, 8%), 83.2 (s, $\text{PPh}_2\text{Cl}^{**}$, 13%), 48.0 (s, $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PCl}^{***}$, 14%), 43.2 (s, unb., 9%), 32.1 (s, unb., 19%), -14.0 (s, $(\text{Ph}_2\text{P})_2^{24}$, 31%), (vgl. * in Tab.4, Kap. 1.3, ** in Tab.1, Kap. 1.2).

Versuch 36: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 + \text{PCl}_3 + \text{NaBPh}_4$

1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimethylamino)triphosphenium-tetraphenylborat 2kk BPh_4^-

Zu einer Lösung von 3.00 g (8.70 mmol) NaBPh_4 und 2.37 ml (13.05 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ in 50 ml Monoglyme wurden bei Raumtemp.

0.39 ml (4.20 mmol) PCl_3 zugetropft und 2 h gerührt. Der dabei entstandene farblose Niederschlag wurde abgefrittet, in 50 ml CH_2Cl_2 15 min gerührt, erneut abgefrittet und i.V. getrocknet; Ausbeute 1.79 g.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer Aufschlemmung dieses Niederschlags in THF zeigt ein Singulett $\delta = 53.2$ für $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}^+$ (vgl. Tab.1, Kap. 1.2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 -Filtrat): $\delta = 22.8$ (s, $J_{\text{PH}} = 570.1$ Hz, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POH}^{52}$, 4%), A_2B ($\underline{\underline{2\text{kk}}}$, 96%).

Das CH_2Cl_2 -Filtrat wurde bei Raumtemp. i.V. auf 1/10 eingeeengt. Der anfallende farblose Niederschlag wurde abgefrittet, mit einem Gemisch von 2 ml Et_2O und 2 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet. Ausbeute: 1.96 g (68.9%), Schmp.: 161°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{P}_3[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}]$ (676.6)

Ber.	C 63.61	H 8.34	N 12.42
Gef.	C 63.61	H 8.46	N 12.02

Versuch 37: $\text{P}(\text{OEt})_3 + \text{PCl}_3 + \text{NaBPh}_4$

Zu einer Lösung von 0.72 ml (4.20 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_2$ und 0.98 g (2.90 mmol) NaBPh_4 in 10 ml Monoglyme wurden bei 0°C 0.13 ml (1.40 mmol) PCl_3 zugetropft und 1 h gerührt. Es entstand farbloser Niederschlag (nach Abfritten, Waschen mit 2 ml Monoglyme und Trocknen i.V. mit einer Ausbeute von 0.07 g).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Filtrat): $\delta = 166.1$ (s, $\text{PCl}(\text{OEt})_2^*$, 12%), 81.4 (s, unb., 13%), 30.3 (s, unb., 15%), 3.3 (s $(\text{EtO})_2\text{POCl}^{**}$, 6%), -1.7 (s, $(\text{EtO})_3\text{PO}^{**}$, 15%), -12.3 (s, $[(\text{EtO})_2\text{PO}]_2\text{O}^{**}$, 5%),

A₂B (2pp, 35%), (vgl. * in Tab.4, Kap. 1.3, ** in Tab.7, Kap. 1.8).

Versuch 38: PPh₃ + PCl₃ + AlCl₃ + Al

0.05 g (1.85 mmol) Al-Späne und 0.17 g (1.29 mmol) AlCl₃ wurden i.V. 30 min aus 150°C erhitzt, um Aluminium anzuätzen. Anschließend wurde eine Lösung von 1.45 g (5.55 mmol) PPh₃ in 10 ml CH₂Cl₂ zugefügt und 0.24 ml (2.77 mmol) PCl₃ bei Raumtemp. zutropft. Es fiel oranger Niederschlag aus (nach 2 d ca. 1/3). Die Al-Späne lagen nach 2 d noch unverändert vor.

Die Wiederholung des Versuchs, wobei die Al-Späne mit Iod angeätzt wurden, hatte das gleiche Ergebnis.

Versuch 39: dppe + PCl₃ + AlCl₃ + Al

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie bei Versuch 38. Ansatz mit 0.03 g (0.90 mmol) Al-Späne, 0.19 g (1.41 mmol) AlCl₃, 0.56 g (1.41 mmol) dppe und 0.12 ml (1.41 mmol) PCl₃. Nach 2 d fand man orangen Niederschlag (ca. 1/10) vor neben den unverbrauchten Al-Spänen.

Versuch 40: PCl₃ + 18-Krone-6K⁺SnCl₃⁻

Zu einer Lösung von 0.41 g (1.55 mmol) 18-Krone-6, 0.12 g (1.55 mmol) KCl und 0.88 g (4.65 mmol) SnCl₂ in 5 ml CH₂Cl₂ und 2 ml CH₃CN wurden 0.14 ml (1.55 mmol) PCl₃ bei Raumtemp. zutropft und gerührt. Es entstand oranger Niederschlag (ca. 1/10). Das ³¹P-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte keine Signale.

Versuch 41: $\text{PPh}_3 + \text{PCl}_3 + \text{SnCl}_2^{192}$

Zu einer Suspension von 0.41 g (2.18 mmol) wasserfreiem SnCl_2^{192} in 7 ml CH_2Cl_2 wurden 1.71 g (6.53 mmol) PPh_3 gelöst und anschließend bei 0°C 0.19 ml PCl_3 zugetropft. SnCl_2 löste sich auf. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 65.3$ (s, Ph_3PCl^+ , 8%), -5.3 (s, PPh_3 , 29%), A_2B ($\underline{\underline{2\text{e}\text{e}}}$, 63%).

Aus der Reaktionslösung fiel bei einer Aufbewahrungstemp. von -20°C oranger Niederschlag aus (nach 20 d ca. 1/10).

Versuch 42: $\text{dppe} + \text{PCl}_3 + \text{SnCl}_2^{192}$

Bis[1,1,3,3-tetraphenyl-2,4-dihydro-1H-1,2,3 λ^5 -triphospholium]-hexachlorostannat ($\underline{\underline{2\text{v}}}$) $_2 \text{SnCl}_6^{2-}$

0.57 g (2.80 mmol) SnCl_2 bildeten mit 1.69 g (4.20 mmol) dppe in 15 ml CH_2Cl_2 einen voluminösen weißen Niederschlag. Dieser löste sich beim Zutropfen von 0.24 ml (2.80 mmol) PCl_3 auf. Nach 20 min Rühren wurde die Lösung auf 2/3 reduziert und 7 d bei -25°C aufbewahrt.

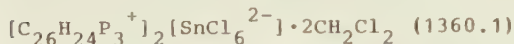
^{31}P -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -17.3$ (s, $J_{119}\text{Sn}^{31}\text{P} = 865.3$ Hz, $J_{117}\text{Sn}^{31}\text{P} = 826.5$ Hz, dppeSnCl_4^* , 17%), A_2B ($\underline{\underline{2\text{v}}}$, 83%), (vgl.* in Tab.8, Kap. 1.10).

Entstandener weißer Niederschlag wurde abfiltriert, mit 3×5 CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet, Ausbeute: 0.38 g, Schmp. 186°C .

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Sn}$ (658.9)

Ber.	C 47.37	H 3.67	Cl 21.52	P 9.40	Sn 18.01
Gef.	C 45.58	H 3.07	Cl 22.0	P 9.3	Sn 8.8

Das Filtrat wurde langsam bei Raumtemp. eingeeengt. Nach 2 d entstanden farblose Kristalle, die nach 14 d abfiltriert, mit 2×2 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet wurden. Ausbeute: 0.86 g (45.3%), Schmp.: 230°C .



Ber. C 47.69 H 3.85 Cl 26.06 P 13.66 Sn 8.7

Gef. C 47.90 H 3.87 Cl 24.60 P 10.0 Sn 7.7

Versuch 43: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PBu}_3$

Zu 1.21 g (1.58 mmol) $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ (kristallin) wurden 0.39 ml (1.58 mmol) PBu_3 und 4 ml CH_2Cl_2 zugetropft und bis zur vollständigen Lösung der $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ -Kristalle gerührt (ca. 15 min). Es setzte die langsame Abscheidung von orangem Niederschlag ein (nach 7 d ca. 1/2). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde 2-5 h nach Probenbereitung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 102.1$ (s, Bu_3PCl^+ , 10%), 12.2 (s, Bu_3PH^+ , 10%), -2.7 (s, PPh_3 , 56%), ABC ($\underline{\underline{2be}}$, 24%).

Versuch 44: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPhMe}_2$

Umsetzung wie in V43 mit 0.23 ml (1.58 mmol) PPhMe_2 . Oranger Niederschlag (nach 7 d ca. 1/2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -3.2$ (s, PPh_3 , 73%), ABC ($\underline{\underline{2ce}}$, 27%).

Versuch 45: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}_2\text{Me}$

Umsetzung wie in V43 mit 0.31 ml (1.58 mmol) PPh_2Me . Oranger

Niederschlag (nach 5 d ca. 2/3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 71.1$ (s, $\text{MePh}_2\text{PCl}^+$, 4%), 65.7 (s, Ph_3PCl^+ , 3%), -3.4 (s, PPh_3 , 49%), -1 (s, MePh_2PH^+ , 5%), ABC ($\underline{\underline{2de}}$, 28%), A_2B ($\underline{\underline{2ee}}$, 1%).

Versuch 46: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}_2\text{NEt}_2$ ¹⁹¹

Umsetzung wie in V43 mit 0.41 g (1.58 mmol) PPh_2NEt_2 . Oranger Niederschlag (nach 7 d ca. 1/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -4.3$ (s, PPh_3 , 51%), A_2B ($\underline{\underline{2ee}}$, 7%), A_2B ($\underline{\underline{2gg}}$, 4%), ABC ($\underline{\underline{2eg}}$, 38%).

Versuch 47: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}_2\text{NHPh}$ ¹⁴⁴

Umsetzung wie in V43 mit 0.44 g (1.58 mmol) PPh_2NHPh . Oranger Niederschlag (nach 4 d ca. 1/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -5.2$ (s, PPh_3 , 52%), A_2B ($\underline{\underline{2ee}}$, 4%), A_2B ($\underline{\underline{2hh}}$, 15%), ABC ($\underline{\underline{2eh}}$, 29%).

Versuch 48: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$ ¹¹⁹

Umsetzung wie in V43 mit 0.40 g (1.58 mmol) $\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$. Kein Niederschlag.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -5.0$ (s, PPh_3 , 53%), ABC ($\underline{\underline{2ej}}$, 48%).

Versuch 49: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{NMe}_2)_3$

1,1,1-Triphenyl-3,3,3-tris(dimethylamino)-triphosphenium-tetrachloroaluminat $\underline{\underline{2ek}}$ AlCl_4^-

Umsetzung wie in V43 mit 0.29 ml (1.58 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$. Die klare

Reaktionslösung wurde mit 30 ml Cyclohexan gerührt. Dabei entstanden zwei Phasen, von denen die leichtere abgetrennt wurde. Zur verbleibenden Phase wurden 2 ml CH_2Cl_2 und 30 ml Cyclohexan zugegeben, gerührt und wieder die leichtere Phase abgetrennt. Dieser Vorgang wurde noch 2 mal wiederholt. Nach Eindampfen der schwereren Phase blieb ein hellgelbes, viskoses Öl zurück, dessen Lösung in CH_2Cl_2 im ^{31}P -NMR-Spektrum nur die ABC-Signale für 2ek zeigte.

Versuch 50: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPip}_3^{193}$

1,1,1-Triphenyl-3,3,3-tripiperidino-triphosphenium-tetrachloroaluminat 2el AlCl_4^-

Umsetzung mit 0.45 g (1.58 mmol) PPip_3 und Auswaschen von PPh_3 wie in V49. Nach Eindampfen blieb ein hellgelbes, viskoses Öl zurück.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 -Lösung des Öls): $\delta = \text{ABC}$ (2el).

Versuch 51: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PMorph}_3^{193}$

1,1,1-Triphenyl-3,3,3-trimorpholino-triphosphenium-tetrachloroaluminat 2em AlCl_4^-

Umsetzung mit 0.46 g (1.58 mmol) PMorph_3 und Auswaschen von PPh_3 wie in V49. Aus der verbleibenden Phase kristallisierten hellgelbe Kristalle aus. Ausbeute (nach Abfritten, Waschen mit 2×2 ml CHCl_3 und Trocknen i.V.): 0.50 g (42%), Schmp.: 146°C .

$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3[\text{AlCl}_4]$ (751.4)

Ber.	C 47.95	H 5.25	N 5.59
Gef.	C 48.42	H 6.01	N 6.03

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Kristalle in CH_2Cl_2): $\delta = \text{ABC}$ (2em)

Versuch 52: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{OEt})_3$

Umsetzung mit 0.27 ml (1.58 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$ wie in V43. Oranger Niederschlag (nach 5 d ca. 1/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -4.2$ (s, PPh_3 , 55%), ABC (2ep, 45%).

Versuch 53: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PMe}_3$

Umsetzung wie in V43 mit 0.24 ml (3.16 mmol) PMe_3 . Oranger Niederschlag (nach 60 d ca. 1/20).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = -5.2$ (s, PPh_3 , 68%), A_2B (2aa, 32%).

Versuch 54: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PBu}_3$

Umsetzung wie in V43 mit 0.78 ml (3.16 mmol) PBu_3 . Oranger Niederschlag (nach 20 d ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = -5.1$ (s, PPh_3 , 65%), A_2B (2bb, 35%).

Versuch 55: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPhMe}_2$

Umsetzung wie in V43 mit 0.46 ml (3.16 mmol) PPhMe_2 . Oranger Niederschlag (nach 10 d ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = -4.8$ (s, PPh_3 , 65%), A_2B (2cc, 35%).

Versuch 56: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}_2\text{Me}$

Umsetzung wie in V43 mit 0.62 ml (3.16 mmol) PPh_2Me . Oranger Niederschlag (nach 20 d ca. 1/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = -5.0$ (s, PPh_3 , 65%), A_2B (2dd, 35%).

Versuch 57: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}_2\text{NEt}_2$ ¹⁹¹

Umsetzung wie in V43 mit 0.82 g (3.16 mmol) PPh_2NEt_2 . Oranger Niederschlag (nach 20 d ca. 1/20).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -4.7$ (s, PPh_3 , 66%), A_2B (2gg, 34%).

Versuch 58: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}_2\text{NHPh}$ ¹⁴⁴

Umsetzung wie in V43 mit 0.88 g (3.16 mmol) PPh_2NHPh . Oranger Niederschlag (nach 20 d ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -5.0$ (s, PPh_3 , 70%), A_2B (2hh, 30%).

Versuch 59: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$ ¹⁹¹

1,3-Diphenyl-1,1,3,3-Tetrakis(diethylamino)-triphenium-tetrachloroaluminat 2ii AlCl_4^-

Umsetzung wie in V49 mit 0.80 g (3.16 mmol) $\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$. Man isoliert ein hellgelbes Pulver.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 -Lösung des Pulvers): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ (2iii).

Versuch 60: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PtBuPip}_2$

1,1,1-Triphenyl-3-tert. Butyl-3,3-dipiperidino-tri-
phosphenium-tetrachloroaluminat

Umsetzung wie in V49 mit 0.81 g (3.16 mmol) PtBuPip_2 . Beim Extrahieren des PPh_3 mit Cyclohexan fiel hellgelber Niederschlag aus, der abgefrittet, mit 2×2 ml CHCl_3 gewaschen und i.V. getrocknet wurde. Ausbeute: 1.00 g (88.1%), Schmp.: 132°C .

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_3[\text{AlCl}_4]$ (718.4)

Ber. C 53.50 H 6.17 N 3.90

Gef. C 53.16 H 6.44 N 4.13

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Niederschlag in CH_2Cl_2): $\delta = \text{ABC}$ ($\underline{\underline{2\text{e}j}}$).

Versuch 61: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{NMe}_2)_3$

1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimethylamino)-triphosphenium-
-tetrachloroaluminat $\underline{\underline{2kk}} \text{AlCl}_4^-$

Umsetzung wie in V49 mit 0.58 ml (3.16 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$. Man isoliert ein hellgelbes Pulver.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 -Lösung des Pulvers): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{2kk}}$).

Versuch 62: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPip}_3^{193}$

1,1,1,3,3,3-Hexapiperidino-triphosphenium-tetrachloro-
aluminat $\underline{\underline{2ll}} \text{AlCl}_4^-$

Umsetzung wie in V49 mit 0.90 g (3.16 mmol) PPip_3 . Man isoliert ein hellgelbes Pulver.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 -Lösung des Pulvers): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{2ll}}$).

Versuch 63: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PMorph}_3$ ¹⁹³

1,1,1,3,3,3-Hexamorpholino-triphosphenium-tetra-
chloroaluminat $\underline{\underline{2mm}} \text{AlCl}_4^-$

Umsetzung wie in V49 mit 0.92 g (3.18 mmol) PMorph_3 . Nach dem Extrahieren des PPh_3 mit Cyclohexan wurde die schwerere Phase bei $+3^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Es entstanden farblose Kristalle, die abfiltriert, mit $2 \times 2 \text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$ gewaschen und i.V. getrocknet wurden. Ausbeute: 0.76 g (62%), Schmp.: 146°C .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_3[\text{AlCl}_4]$ (778.4)

Ber.	C 37.03	H 6.22	N 10.78
Gef.	C 36.44	H 6.52	N 9.91

Versuch 64: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P} \begin{array}{c} \text{NMe-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NMe-N} \end{array}$ ¹⁹⁴

Umsetzung wie in V43 mit 0.64 g (3.16 mmol) $\underline{\underline{3n}}$. Oranger Niederschlag (nach 1 d ca. 1/2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 103.2$ (s, $\underline{\underline{3n}}$, 43%), 65.2 (s, Ph_3PCl^+ , 4%), -5.2 (s, PPh_3 , 21%), $\Lambda_2\text{B}$ ($\underline{\underline{2ee}}$, 22%), ABC ($\underline{\underline{2en}}$, 10%).

Versuch 65: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P(OPh)}_3$

Umsetzung wie in V43 mit 0.83 ml (3.16 mmol) P(OPh)_3 . Oranger Niederschlag (nach 1 d ca. 1/2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 127.2$ (s, P(OPh)_3 , 60%), 65.8 (s, Ph_3PCl^+ , 7%), -5.0 (s, PPh_3 , 33%).

Versuch 66: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{OEt})_3$

Umsetzung wie in V49 mit 0.54 ml (3.16 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$. Man isoliert ein farbloses, viskoses Öl.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 -Lösung des Öls): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ (2pp).

Versuch 67: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}$

Umsetzung wie in V43 mit 0.47 g (3.16 mmol) 3g. Oranger Niederschlag (nach 1 d ca. 1/2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 92.0$ (s, 3g, 50%), -5.0 (s, PPh_3 , 50%).

Versuch 68: $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{NMe}_2)_3$

Zu 1.21 g (1.58 mmol) 2ee AlCl_4^- (kristallin) wurden 0.78 ml (3.16 mmol) PBu_3 und 4 ml CH_2Cl_2 bei 0°C zugetropft und bis zur vollständigen Lösung der 2ee AlCl_4^- -Kristalle gerührt (ca. 15 min). Die Reaktionslösung wurde mit 30 ml auf 0°C gekühltes Cyclohexan gerührt. Dabei entstanden zwei Phasen, von denen die leichtere abgetrennt wurde. Zur verbleibenden Phase wurden 2 ml CH_2Cl_2 (gekühlt auf 0°C) und 30 ml Cyclohexan (gekühlt auf 0°C) zugegeben, gerührt und wieder die leichtere Phase abgetrennt. Dieser Vorgang wurde noch 2 mal wiederholt. Die danach verbleibende klare Phase wurde mit CH_2Cl_2 auf 4 ml Lösung ergänzt und mit 0.58 ml (3.16 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 10 min bei 0°C gerührt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -32.4$ (s, PBu_3 , 60%), A_2B (2kk, 40%).

Versuch 69: $(\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPhMe}_2$

Entsprechend der Vorschrift V68 wurde aus 1.21 g (1.58 mmol) $\underline{\underline{\text{P}}}$ AlCl_4^- und 0.82 g (3.16 mmol) PPh_2NET_2 $\underline{\underline{\text{P}}}$ AlCl_4^- in Lösung dargestellt und mit 0.46 ml (3.16 mmol) PPhMe_2 10 min bei 0°C gerührt. Aus der Reaktionslösung fiel beim Aufbewahren bei Raumtemp. oranger Niederschlag aus (ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Reaktionslösung): $\delta = 61.3$ (s, PPh_2NET_2 , 64%), -41.9 (s, PPhMe_2 , 6%), A_2B ($\underline{\underline{\text{P}}}$, 30%).

Versuch 70: $(\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}(\text{NET}_2)_2$ ¹⁹¹

Wie in V69 wurde $\underline{\underline{\text{P}}}$ AlCl_4^- (1.58 mmol) in Lösung dargestellt und mit 0.40 g (1.58 mmol) $\text{PPh}(\text{NET}_2)_2$ umgesetzt. Bei Raumtemp. lag eine klare Lösung vor.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 60.9$ (s, PPh_2NET_2 , 51%), ABC ($\underline{\underline{\text{P}}}$, 43%), A_2B ($\underline{\underline{\text{P}}}$, 6%).

Versuch 71: $(\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{NMe}_2)_3$

Wie in V69 wurde $\underline{\underline{\text{P}}}$ AlCl_4^- (1.58 mmol) in Lösung dargestellt und mit 0.29 ml (1.58 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ umgesetzt. Bei Raumtemp. lag eine klare Lösung vor.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 61.4$ (s, PPh_2NET_2 , 53%), ABC ($\underline{\underline{\text{P}}}$, 37%), A_2B ($\underline{\underline{\text{P}}}$, 10%).

Versuch 72: $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhP}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PBU}_3$

$\underline{\underline{\text{P}}}$ AlCl_4^- wurde nach der Vorschrift 59 isoliert (1.58 mmol) und

mit 0.78 ml (3.16 mmol) PBu_3 und 4 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp.

10 min gerührt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (nach 7 d): $\delta = 97.2$ (s, $\text{PPh}(\text{NET}_2)_2$, 64%), -31.8 (s, PBu_3 , 3%), A_2B ($\underline{\underline{2bb}}$, 33%).

Versuch 73: $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhP}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPhMe}_2$

$\underline{\underline{2ii}}$ AlCl_4^- wurde nach der Vorschrift 59 isoliert (1.58 mmol) und mit 0.46 ml (3.16 mmol) PPhMe_2 wie vorstehend umgesetzt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -42.4$ (s, PPhMe_2 , 70%), A_2B ($\underline{\underline{2ii}}$, 30%).

Versuch 74: $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhP}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{NMe}_2)_3$

$\underline{\underline{2ii}}$ AlCl_4^- wurde nach der Vorschrift 59 isoliert (1.58 mmol) und mit 0.58 ml (3.16 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ wie vorstehend umgesetzt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (nach 30 d): $\delta = 121.9$ (s, $\text{PPh}(\text{NET}_2)_2$, 70%), A_2B ($\underline{\underline{2kk}}$, 30%).

Versuch 75: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PBu}_3$

$\underline{\underline{2kk}}$ AlCl_4^- wurde nach Vorschrift 61 isoliert (1.58 mmol) und mit 0.78 ml (3.16 mmol) PBu_3 und 4 ml CH_2Cl_2 10 min bei Raumtemp. gerührt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (nach 30 d): $\delta = -31.8$ (s, PBu_3 , 60%), A_2B ($\underline{\underline{2kk}}$, 40%).

Versuch 76: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{P}(\text{OEt})_3$

$\underline{\underline{2kk}}$ AlCl_4^- wurde nach Vorschrift 61 isoliert (1.58 mmol) und mit

0.54 ml (3.16 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$ wie vorstehend umgesetzt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (nach 30 d): $\delta = 134.4$ (s, $\text{P}(\text{OEt})_3$, 63%), A_2B ($\underline{\underline{2\text{k}\text{k}}}$, 37%).

Versuch 77: $[(\text{EtO})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PBu}_3$

$\underline{\underline{2\text{p}\text{p}}}$ AlCl_4^- wurde entsprechend der Vorschrift V68 aus 1.21 g (1.58 mmol) $\underline{\underline{2\text{e}\text{e}}}$ AlCl_4^- und 0.54 ml (3.16 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$ in Lösung dargestellt und mit 0.78 ml (3.16 mmol) PBu_3 10 min bei 0°C gerührt. Aus der Reaktionslösung fiel bei Raumtemp. oranger Niederschlag aus (nach 14 d ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 138.7$ (s, $\text{P}(\text{OEt})_3$, 54%), -32.4 (s, PBu_3 , 13%), A_2B ($\underline{\underline{2\text{b}\text{b}}}$, 33%).

Versuch 78: $[(\text{EtO})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPhMe}_2$

Wie in V77 wurde $\underline{\underline{2\text{p}\text{p}}}$ AlCl_4^- (1.58 mmol) in Lösung dargestellt und mit 0.46 ml (3.16 mmol) PPhMe_2 umgesetzt. Aus der Reaktionslösung fiel oranger Niederschlag aus (nach 14 d ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 139.1$ (s, $\text{P}(\text{OEt})_3$, 63%), -41.8 (s, PPhMe_2 , 11%), A_2B ($\underline{\underline{2\text{c}\text{c}}}$, 26%).

Versuch 79: $[(\text{EtO})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{PPh}_2\text{NET}_2$ ¹⁹¹

Wie in V77 wurde $\underline{\underline{2\text{p}\text{p}}}$ AlCl_4^- (1.58 mmol) in Lösung dargestellt und mit 0.82 g (3.16 mmol) PPh_2NET_2 umgesetzt. Aus der Reaktionslösung fiel oranger Niederschlag aus (nach 14 d ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = 139.0$ (s, $\text{P}(\text{OEt})_3$, 56%),

61.3 (s, PPh_2NEt_2 , 17%), A_2B ($\underline{\underline{2}}\underline{\underline{g}}\underline{\underline{g}}$, 27%).

Versuch 80: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$

Zu 1.21 g (1.58 mmol) $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{e}}\underline{\underline{e}} \text{AlCl}_4^-$ (kristallin) wurden 0.56 g (1.58 mmol) $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ und 4 ml CH_2Cl_2 zugegeben und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Es entstand oranger Niederschlag (nach 1 d ca. 1/2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = -5.4$ (s, PPh_3 , 66%), -13.4 (s, $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$, 34%).

Versuch 81: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{dppm}$

$\underline{\underline{2}}\underline{\underline{e}}\underline{\underline{e}} \text{AlCl}_4^-$ wurde wie in V80 beschrieben mit 0.61 g (1.58 mmol) dppm umgesetzt. Es entstand oranger Niederschlag (nach 1 d ca. 1/2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung): $\delta = -5.1$ (s, PPh_3 , 60%), -12.0 (s, dppm, 40%).

Versuch 82: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + [(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}]_2\text{CH}_2^{195}$

$\underline{\underline{2}}\underline{\underline{e}}\underline{\underline{e}} \text{AlCl}_4^-$ wurde wie in V80 beschrieben mit 0.58 g (1.58 mmol) $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}]_2\text{CH}_2$ umgesetzt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -5.0$ (s, PPh_3 , 60%), A_2B ($\underline{\underline{2}}\underline{\underline{t}}$, 40%).

^1H -NMR ($\underline{\underline{2}}\underline{\underline{t}}$): $\delta = 1.0$ (t, $J_{\text{HCCH}} = 7.04$ Hz, CH_3), 3.1 (m, NCH_2), +3.7 (t, $J_{\text{PCH}} = J_{\text{PPCH}} = 15.6$ Hz, CH_2 -Brücke).

Versuch 83: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + (\text{Morph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$

1,1,3,3-Tetramorpholino-2,3-didehydro-1,2,3λ⁵-tri-phosphetidinium-tetrachloroaluminat $\underline{\underline{\text{u}}}\text{AlCl}_4^-$

$\underline{\underline{\text{e}}}\text{AlCl}_4^-$ wurde wie in V80 beschrieben mit 0.60 g (1.58 mmol) $(\text{Morph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ umgesetzt. Beim Einengen der Reaktionslösung und Aufbewahren bei Raumtemp. fielen hellgelbe Kristalle aus, die abgefrittet, mit 1 × 2 ml CHCl_3 gewaschen und i.V. getrocknet wurden. Ausbeute: 0.82 g (84%), Schmp.: 168°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_3[\text{AlCl}_4]$ (620.2)

Ber. C 32.92 H 5.53 N 9.03

Gef. C 33.31 H 6.33 N 9.05

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Kristalle in CH_2Cl_2): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{\text{u}}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Kristalle in CD_2Cl_2): Tab.13, Kap. 3.4.

Versuch 84: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{dppe}$

$\underline{\underline{\text{e}}}\text{AlCl}_4^-$ wurde wie in V80 beschrieben mit 0.63 g (1.58 mmol) dppe umgesetzt. Weder aus CH_2Cl_2 noch aus CHCl_3 (nach Lösungsmittelwechsel) ließ sich beim Einengen und Aufbewahren bei 0°C Kristallisation von $\underline{\underline{\text{v}}}\text{AlCl}_4^-$ erreichen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -5.2$ (s, PPh_3 , 60%), A_2B ($\underline{\underline{\text{v}}}$, 40%).

Versuch 85: $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhP}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{dppe}$

$\underline{\underline{\text{i}}}\text{AlCl}_4^-$ wurde nach der Vorschrift 59 isoliert (1.58 mmol) und mit 0.63 g (1.58 mmol) dppe umgesetzt. Es entstand eine klare Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (nach 7 d): $\delta = 96.9$ (s, $\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$, 65%),

A₂B (2v, 35%).

Versuch 86: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + (\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$
 1-(2-Diphenylphosphinoethyl)-1,3,3-triphenyl-2,4-
 dihydro-1H-1,2,3λ⁵-triphospholium-tetrachloroaluminat
 $\underline{\underline{25}} \text{ AlCl}_4^-$

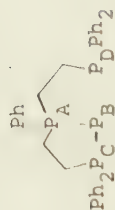
0.48 g (0.90 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ in 2 ml CH_2Cl_2 und 0.69 g (0.90 mmol) $\underline{\underline{25}} \text{ AlCl}_4^-$ wurden 15 min bei Raumtemp. gerührt, das freigesetzte Ph_3P wurde durch Ausschütteln mit 10 ml Cyclohexan und zweimal mit einem Gemisch aus 10 ml Cyclohexan und 2 ml CH_2Cl_2 entfernt. Nach Abdestillieren des CH_2Cl_2 blieb $\underline{\underline{25}} \text{ AlCl}_4^-$ als hellgelbes Pulver zurück. Versuche, es aus CH_2Cl_2 umzukristallisieren, blieben ohne Erfolg.

Das erhaltene $\underline{\underline{25}}$ wurde in 2.5 ml CH_2Cl_2 und 0.5 ml C_6D_6 gelöst; davon wurde bei -75, -55, -45, -37.5, -35.5, -34, -28, -14.8, 3.3 und 20.5°C jeweils ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen (Tab.30). Die Temperatur wurde vor und nach der Aufnahme gemessen. Für Spektren bei höheren Temperaturen (30, 54, 96.5°C) wurde CH_2Cl_2 abdestilliert und der Rückstand in 2.5 ml Chlorbenzol und 0.5 ml C_6D_6 aufgenommen; die Verschiebungen und Kopplungen änderten sich durch den Lösungsmittelwechsel nicht signifikant (Tab.30).

Für die Berechnung der Spektren nach DNMR5¹⁰⁹ wurde eine lineare Regression der Verschiebungen und Kopplungen, soweit sie sich aus den Spektren bei niedriger Temperatur (bis -45°C, teilweise bis -34°C und höher) entnehmen ließen, verwendet (Tab.30). Die Linienbreite wurde jeweils durch visuellen Vergleich dem experimentellen Spektrum angeglichen (Tab.31). Für alle angegebenen

Tab.30: Experimentelle a) und mit Ausgleichsgeraden berechnete b) Resonanzfrequenzen von P_A , P_B , P_C und P_D [Hz] und J_{PP} [Hz] bei verschiedenen Meßtemperaturen.

a) t °C	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	J_{PP}					
					AB	AC	AD	BC	BD	CD
-75.0	2252.5	-8398.1	2095.0	-519.7	454.4	11.5	44.0	454.0	19.6	7.9
-55.0	2258.0	-8347.7	2094.7	-519.5	455.2	11.9	43.5	454.5	23.8	9.7
-45.0	2255.5	-8322.5	2095.6	-520.1	455.6	12.0	42.3	455.1	23.3	9.5
-37.5	2256.7	-8294.7	2093.7	-519.2	455.9			456.1	24.1	
-35.5	2255.6	-8286.1	2096.3	-520.0	455.7			455.4	24.7	
-34.0	2258.7	-8289.8	2093.7	-519.6	456.0			455.2	25.6	
-28.0	2258.6	-8271.9			456.0				26.8	
-14.8	2258.1	-8236.1			456.1				27.4	
+3.3	2257.6	-8176.6			456.5				27.3	
+20.5	2253.9	-8110.1			456.7				27.0	
+30.0	2260.2	-8041.8			456.4				32.8	
+54.0	2263.2	-7997.7								
+96.5	2265.1	-7866.6								



b)	t ⁰ C	J _{PP}									
		ν _A ^a	ν _B ^b	ν _C	ν _D	AB	AC ^c	AD ^d	BC	BD ^e	CD
	-75.0	2254.3	-8415.2	-519.7	2095.0	456.9	11.5	44.1	456.1	22.1	9.6
	-55.0	2255.5	-8350.7				11.9	43.1		23.4	
	-45.0	2256.0	-8318.4				12.0	42.6		24.1	
	-37.5	2256.5	-8293.4				12.2	42.2		24.6	
	-35.5	2256.5	-8287.7				12.2	42.1		24.7	
	-34.0	2256.6	-8282.9				12.2	42.0		24.8	
	-28.0	2257.0	-8263.6				12.3	41.7		25.2	
	-14.8	2257.7	-8220.9				12.6	41.0		26.1	
	+3.3	2258.7	-8162.8				12.9	40.0		27.1	
	+20.5	2259.6	-8107.2				13.2	39.2		28.5	
	+30.0	2260.2	-8076.5				13.2	38.7		29.1	
	+54.0	2261.5	-7999.1				13.7	37.4		30.8	
	+97.0	2263.8	-7862.0				14.5	35.2		33.6	
	200.0	2269.4	-7528.4				16.2	29.9		40.5	

Ausgleichsgeraden: a) $\nu_A = 0.055T + 2243.4$, b) $\nu_B = 3.225T - 9054.3$,

c) $J_{AC} = 0.017T + 8.117$, d) $J_{AD} = -0.052T + 54.470$, e) $J_{BD} = 0.067T + 8.779$

Temperaturen wurde die Geschwindigkeitskonstante $k(25 \rightleftharpoons 25')$ anhand der optimalen Übereinstimmung von simuliertem und beobachtetem Spektrum bestimmt. Die dafür anzusetzende Fehlerbreite ergab sich aus der Variation von k , insoweit sich die Übereinstimmung nicht erkennbar verschlechterte. Bei der Berechnung der Aktivierungsparameter (Abb.13, Kap. 3.8) wurden der Fehler der Temperatur wie auch der Geschwindigkeitskonstante berücksichtigt, sowie die einzelnen Meßpunkte nach ihren Fehlern gewichtet

Tab.31:

Exp. Relaxationszeit τ_2 [s] von P_B und P_D , exp. und ber. Geschwindigkeitskonstanten für $25 \rightleftharpoons 25'$ sowie deren Fehlerbreite Δk

t °C	τ_2 [s] P_B	τ_2 [s] P_D	k [s ⁻¹] exp.	Δk	k [s ⁻¹] nach Eyring
-75.0	0.060	0.085			0.65
-55.0	0.060	0.100	7	0.5	6.71
-45.0	0.060	0.125	17	1.0	18.6
-37.5	0.060	0.140	43	3.0	38.7
-35.5	0.049	0.170	52	4.0	45.3
-34.0	0.040	0.180	50	2.0	51.9
-28.0	0.043	0.230	92	4.0	87.3
-14.8	0.035	0.220	250	15.0	254.0
+3.5	0.035	0.310			939.0
+20.5	0.035	0.310			2749.9
+30.0	0.043	0.150			4764.6
+96.5	0.031	0.350			$9.8 \cdot 10^4$ a)
+200.0	0.045 ^{b)}	0.350 ^{b)}			$2.0 \cdot 10^6$ a)

a) ber. nach Arrhenius, b) geschätzter Wert

Versuch 87: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + (\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}^{196}$

0.82 g (1.07 mmol) $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ wurden wie in V86 beschrieben mit 0.67 g (1.07 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}$ umgesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 -Lösung): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{29}}$)

Versuch 88: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + (\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_4\text{C}^{196}$

1.03 g (1.34 mmol) $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ wurden wie in V86 beschrieben mit 0.54 g (0.67 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_4\text{C}$ umgesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 -Lösung): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{31}}$)

Versuch 89: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + (\text{R}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$

a) Zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ nach Vorschrift V56 (1.58 mmol) wurden bei Raumtemp. 1.21 g (1.58 mmol) $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ (kristallin) zugegeben und bis zur Lösung der $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ -Kristalle gerührt. Es fiel oranger Niederschlag aus (nach 7 d ca. 2/3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung, Integral in cm): $\delta = -5.2$ (s, PPh_3 , 4.3 cm), -27.9 (s, PPh_2Me , 3.1 cm), A_2B ($\underline{\underline{29}}$, 3.5 cm), A_2B ($\underline{\underline{29}}$, 0.5 cm), ABC ($\underline{\underline{29}}$, 12.7 cm).

b) Eine CH_2Cl_2 -Lösung von $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ nach Vorschrift V57 (1.58 mmol) wurde mit 1.21 g (1.58 mmol) $\underline{\underline{\text{AlCl}_4^-}}$ (kristallin) wie vorstehend behandelt. Es fiel oranger Niederschlag aus (nach 4 d ca. 1/4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung, Integral in cm): $\delta = -4.9$ (s, PPh_3 , 4.0 cm), A_2B ($\underline{\underline{29}}$, 1.5 cm), A_2B ($\underline{\underline{29}}$, 2.4 cm), ABC ($\underline{\underline{29}}$, 14.0 cm).

c) Eine CH_2Cl_2 -Lösung von $\underline{\underline{2hh}} \text{AlCl}_4^-$ nach Vorschrift V58 (1.58 mmol) wurde mit 1.21 g (1.58 mmol) $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$ (kristallin) wie vorstehend behandelt. Es fiel oranger Niederschlag aus (nach 4 d ca. 1/4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (überstehende Lösung, Integral in cm): $\delta = -5.0$ (s, PPh_3 , 4.5 cm), A_2B ($\underline{\underline{2ee}}$, 1.1 cm), A_2B ($\underline{\underline{2hh}}$, 8.0 cm), ABC ($\underline{\underline{2eh}}$, 4.0 cm).

Versuch 90: Zerfall von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$

0.72 g (0.93 mmol) $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$ wurden zermörsert in a) ohne weiteres Reagens, b) mit 0.04 g (0.28 mmol) AlCl_3 , c) mit 0.36 g (0.93 mmol) $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$, d) mit 0.46 ml (1.86 mmol) PBu_3 , e) mit 0.27 ml (1.86 mmol) PPhMe_2 , f) mit 0.36 ml (1.86 mmol) PPh_2Me , g) mit 0.49 g (1.86 mmol) PPh_3 versetzt sowie mit CH_2Cl_2 auf ein Lösungsvolumen von 2.9 ml im NMR-Rohr aufgefüllt. Die Abnahme der Konzentration des jeweiligen Triphosphenium-Ions bei Raumtemp. wurde gegen eine interne Referenz, eine Kapillare von P_4O_6 , vermessen. Die gemessenen Konzentrationen der Versuche a), d), e), f), g) sind in Tab.32 zusammengefaßt. Die nur in a) und g) meßbaren Konzentrationen der Zerfallsprodukte sind mit aufgenommen. In b) beobachtet man innerhalb 30 d keine Abnahme der Konzentration an $\underline{\underline{2ee}}$, in c) ist dagegen sofort, 15 min nach Reaktionsbeginn, kein $\underline{\underline{2ee}}$ mehr im ^{31}P -Spektrum festzustellen.

Tab.32: Konzentrationen (mol/l) von a) $\underline{\underline{2ee}}$ und d) $\underline{\underline{2bb}}$,
e) $\underline{\underline{2cc}}$, f) $\underline{\underline{2dd}}$, g) $\underline{\underline{2ee}}$ bei zugesetzten zwei Mol-
äquivalenten PPh_3 in CH_2Cl_2 in zeitlicher Ab-
hängigkeit; $c_0 = 0.321 \text{ mol/l}$.

a)	15 min	2 h	4 h	7 h	9 h	30 h	49 h
$[\underline{\underline{2ee}}]$	0.241	0.212	0.180	0.139	0.092	0.053	0.021
$[\underline{\underline{3e}}]$	0.130	0.232	0.293	0.383	0.392	0.430	0.498
$[\underline{\underline{4e}}]$				0.031	0.035	0.066	0.095
d)	15 min	7 h	24 h	96 h	196 h		
$[\underline{\underline{2bb}}]$	0.321	0.318	0.314	0.309	0.294		
e)	2 h	8 h	27 h	75 h	147 h	290 h	
$[\underline{\underline{2cc}}]$	0.312	0.290	0.262	0.255	0.250	0.243	
f)	6 min	4 h	6 h	24 h	52 h	79 h	298 h
$[\underline{\underline{2dd}}]$	0.305	0.271	0.266	0.255	0.38	0.224	0.181
g)	22 min	2 h	3 h	7 h	31 h	48 h	100 h
$[\underline{\underline{2ee}}]$	0.236	0.217	0.192	0.171	0.104	0.068	0.015
$[\underline{\underline{3e}}]$	0.793	1.120	1.190	1.190	1.240	1.253	1.420
$[\underline{\underline{4e}}]$					0.088	0.103	0.134

Versuch 91: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

Nach Vorschrift V61 isoliertes $\underline{\underline{2kk}}$ AlCl_4^- wurde in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2.20 g (7.90 mmol) Bu_4NCl bei Raumtemp. 60 d aufbewahrt. Die Lösung blieb klar. Das ^{31}P -Spektrum zeigte nur die Signale für $\underline{\underline{2kk}}$.



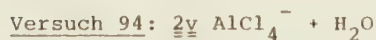
Zu 1.58 mmol $[\underline{\underline{\text{pp}}}] \text{AlCl}_4^-$, isoliert nach Versuch 66, wurden 0.52 g (1.60 mmol) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ zugegeben und 30 s geschüttelt. Sofort entstand oranger Niederschlag (ca. 1/3). Das ^1P -NMR-Spektrum zeigte breite Signale bei 73 und 64.



Die Emulsion von 3 ml CH_2Cl_2 und 1.5 ml Wasser mit 1.58 mmol $[\underline{\underline{\text{cc}}}] \text{AlCl}_4^-$ (aus Versuch 55) wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Abscheidung orangen Niederschlags setzte sofort ein. Die beiden Phasen wurden nach ihrer Trennung spektroskopiert.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_2O): $\delta = 2.1$ (t, $J_{\text{PH}} = 550$ Hz, H_3PO_2)

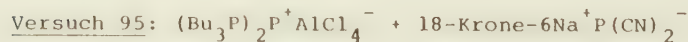
$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -45.0$ (s, PhMe_2P)



Die Emulsion von 2 ml CH_2Cl_2 und 1.5 ml Wasser mit 1.55 mmol $[\underline{\underline{\text{v}}}] \text{AlCl}_4^-$ wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt und die Phasen nach ihrer Trennung spektroskopiert.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_2O): $\delta = 3.0$ (t, $J_{\text{PH}} = 554$ Hz, H_3PO_2)

$^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -13.1$, dppe, im Molverhältnis 1:2.2 neben unverändertem $[\underline{\underline{\text{v}}}]$.



Zu 0.55 g (0.91 mmol) $[\underline{\underline{\text{bb}}}] \text{AlCl}_4^-$ in 3 ml CH_2Cl_2 (NMR-Rohr-Ansatz) wurden 0.34 g (0.91 mmol) 18-Krone-6 $\text{Na}^+\text{P}(\text{CN})_2^-$ zugegeben und bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die klare Reaktionslösung wurde 18 d bei Raumtemp. aufbewahrt und innerhalb dieser

Zeit das Lösungsmittel vollständig i.V. abdestilliert. Es verblieb ein gelbes, viskoses Öl, das sich in 3 ml CDCl_3 löste. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte nur das System für 1b Tab.15), das ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR wurde nur für den Cyankohlenstoff ausgewertet: $\delta = 127.4$ ($J_{\text{PC}} = 135.3$ Hz, $J_{\text{PPC}} = 25.7$ Hz). Die Zugabe von 10 ml Benzol bewirkte die Abscheidung orangen Niederschlags. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR dieser Lösung: $\delta = -31.0$ (s, PBu_3 , 62%), AB (1b, s. Tab.15, 38%).

Versuch 96: $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{P}^+\text{Br}^- + 18\text{-Krone-6Na}^+\text{P}(\text{CN})_2^-$

4.30 mmol 2cc Br^- aus Versuch 7b wurden mit 1.59 g (4.30 mmol) $18\text{-Krone-6Na}^+\text{P}(\text{CN})_2^-$ in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Es entstand zunächst eine braune Lösung, aus der bei einer Aufbewahrungstemp. von $+30^\circ\text{C}$ nach 3 d brauner Niederschlag ausfiel (nach 60 d ca. 1/5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, 3 d nach Probenbereitung): $\delta = 33.2$ (s, unb., 10%), -45.0 (s, PPhMe_2 , 32%), AB (1c, s. Tab.15, 58%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, 60 d nach Probenbereitung): $\delta = 33.2$ (s, unb., 20%), -45.0 (s, PPhMe_2 , 80%).

Versuch 97: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + 18\text{-Krone-6K}^+\text{P}(\text{CN})_2^-$

0.20 g (0.29 mmol) 2kk BPh_4^- wurden zusammen mit 0.11 g (0.29 mmol) $18\text{-Krone-6K}^+\text{P}(\text{CN})_2^-$ in 4 ml Benzonitril gelöst.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -193.1$ (s, $\text{P}(\text{CN})_2^-$, 42%), A_2B (2kk, 42%), AB (1k, Tab.15, 16%).

Versuch 98: $(\text{Morph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + 18\text{-Krone-6K}^+\text{P}(\text{CN})_2^-$

Zu einer Lösung von 0.18 g (0.23 mmol) $\underline{\underline{2mm}} \text{AlCl}_4^-$ in 3 ml CH_2Cl_2 wurden 0.09 g (0.23 mmol) 18-Krone-6 $\text{K}^+\text{P}(\text{CN})_2^-$ zugegeben und 5 min bei Raumtemp. geschüttelt. Es entstand wenig hellgelber Niederschlag (ca. 1/20).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, 1 h nach Probenbereitung): $\delta = 57.1$ (s, PMorph₂CN, 18%), AB ($\underline{\underline{1m}}$, Tab.15, 82%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, 3d nach Probenbereitung): $\delta = 114.4$ (s, PMorph₃, 10%), 57.2 (s, PMorph₂CN, 90%).

Versuch 99: $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + (\text{Me}_2\text{NCH})_2\text{P}^+\text{Cl}^- (\underline{\underline{34-1}} \text{Cl}^-)$

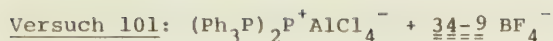
0.34 g (0.56 mmol) $\underline{\underline{2bb}} \text{AlCl}_4^-$ und 0.10 g (0.56 mmol) $\underline{\underline{34-1}} \text{Cl}^-$ wurden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst. Sofort fiel oranger Niederschlag aus (nach 5 d ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung nach 5 d): $\delta = 44.8$ (s, $\underline{\underline{34-1}}$, 39%), A₂B ($\underline{\underline{2bb}}$, 43%), 10.8 (s, unb., 18%).

Versuch 100: $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + [(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}]_2\text{P}^+\text{Cl}^- (\underline{\underline{34-2}} \text{Cl}^-)$

0.29 g (0.48 mmol) $\underline{\underline{2bb}} \text{AlCl}_4^-$ und 0.13 g (0.48 mmol) $\underline{\underline{34-2}} \text{Cl}^-$ wurden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 30 min setzte die Abscheidung orangen Niederschlag ein (nach 10 d ca. 1/10).

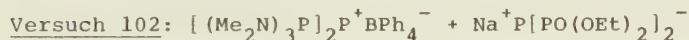
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, nach 10 d): $\delta = 11.3$ (s, unb., 16%), A₂B ($\underline{\underline{2bb}}$, 38%), -20.3 (s, $\underline{\underline{34-2}}$, 46%).



0.73 g (0.95 mmol) $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$ wurden mit 0.39 g (0.95 mmol) $\underline{\underline{34-9}} \text{BF}_4^-$ und 0.04 g (0.30 mmol) AlCl_3 in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst.

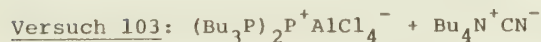
Es entstand eine klare Lösung.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (nach 20 d): $\delta = -101.9$ (s, $\underline{\underline{34-9}}$, 48%), A_2B ($\underline{\underline{2ee}}$, 52%).



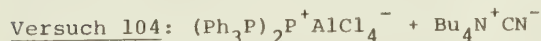
Zu 0.33 g (0.49 mmol) $\underline{\underline{2kk}} \text{BPh}_4$ in 3 ml THF wurden 0.50 ml einer 1M THF-Lösung an $[(\text{EtO})_2(\text{O})\text{P}]_2\text{P}^-\text{Na}^+$ bei Raumtemp. zugegeben und 1 min geschüttelt.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (nach 80 d): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{2kk}}$, 52%), A_2B ($\delta_{\text{A}} = 67.0$, $\delta_{\text{B}} = -187.9$, $J_{\text{PP}} = 410$ Hz, $\text{P}[\text{PO}(\text{OEt})_2]_2^-$ $\underline{\underline{54}}$, 48%).



Zu 0.32 g (0.82 mmol) $\underline{\underline{2bb}} \text{AlCl}_4^-$ in 2.5 ml CDCl_3 wurden 0.24 g (0.89 mmol) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ zugegeben und 1 min geschüttelt. Es entstand eine hellgelbe Lösung.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 75.8$ (s, unb., 13%), AB ($\underline{\underline{1bb}}$, Tab.15, 43%), -31.3 (s, PBu_3 , 44%).



0.34 g (0.44 mmol) $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$ und 0.12 g (0.44 mmol) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ wurden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und 5 min geschüttelt. Sofort setzte die reichliche Abscheidung von orangem Niederschlag ein (nach 1 d ca. 1/2).

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -5.1$ (s, PPh_3 , 95%), -193.3 (s, $\text{P}(\text{CN})_2^-$, 5%).

Versuch 105: $[(Et_2N)_2PhP]_2P^+AlCl_4^- + Bu_4N^+CN^-$

Umsetzung mit 0.24 g (0.34 mmol) $\underline{2ii}$ $AlCl_4^-$ und 0.09 g (0.34 mmol) $Bu_4N^+CN^-$ wie in Versuch 103. Es entstand eine klare Lösung.

$^31P\{^1H\}$ -NMR (nach 1 d): $\delta = 98.1$ (s, $PPh(NEt_2)_2$, 10%), AB ($\underline{1i}$, Tab.19, 19%), A_2B ($\underline{2ii}$, 62%), 39.2 (s, unb., 9%).

$^31P\{^1H\}$ -NMR (nach 21 d): $\delta = 97.3$ (s, $PPh(NEt_2)_2$, 18%), AB ($\underline{1i}$, Tab.19, 17%), A_2B ($\underline{2ii}$, 29%), 56.5 (s, $PPhCN(NEt_2)_2$, Tab.15, 6%), 37.7 (s, unb., 29%).

Versuch 106: $[(MeN)_3P]_2P^+BPh_4^- + Bu_4N^+CN^-$

0.28 g (0.42 mmol) $\underline{2kk}$ BPh_4^- in 3 ml C_6H_5Cl (unvollständige Lösung) wurden mit 0.23 g (0.85 mmol) $Bu_4N^+CN^-$ bei Raumtemp. 1 min geschüttelt.

$^31P\{^1H\}$ -NMR (nach 1 d): $\delta = 122.0$ (s, $P(NMe_2)_3$, 28%), 66.7 (s, $(Me_2N)_2PCN$ 173 , 25%), A_2B ($\underline{2kk}$, 17%), 22.0 (s, $(Me_2N)_2POH$, 12%), -194.1 (s, $P(CN)_2^-$, 18%).

Versuch 107: $(Morph_3P)_2P^+AlCl_4^- + Bu_4N^+CN^-$

0.15 g (0.19 mmol) $\underline{2mm}$ $AlCl_4^-$ wurden mit 0.05 g (0.20 mmol) $Bu_4N^+CN^-$, wie in Versuch 103 beschrieben, umgesetzt. Es entstand eine klare Lösung.

$^31P\{^1H\}$ -NMR (nach 1 d): $\delta = 115.0$ (s, $PMorph_3$, 30%), AB ($\underline{1m}$, Tab.15, 44%), 57.1 (s, $PMorph_2CN$, Tab.15, 26%).

$^31P\{^1H\}$ -NMR (nach 5 d): $\delta = 115.0$ (s, $PMorph_3$, 35%), 56.8 (s, $PMorph_2CN$, 65%).

Versuch 108: $\underline{\underline{2v}} \text{ AlCl}_4^- + \text{Bu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$

Eine Lösung von 1.03 mmol $\underline{\underline{2v}} \text{ AlCl}_4^-$ in 2 ml CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemp. mit 0.56 g (2.10 mmol) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ 10 s geschüttelt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -13.0$ (s, dppe, 70%), -193.0 (s, $\text{P}(\text{CN})_2^-$, 30%).

Versuch 109: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \text{LiPPh}_2$

0.57 g (0.84 mmol) $\underline{\underline{2kk}} \text{ BPh}_4^-$ wurden in 8 ml THF bei Raumtemp. vorgelegt (unvollständige Lösung) und 0.84 ml einer 1M THF-Lösung an LiPPh_2 , frisch bereitet aus 0.67 ml (5.00 mmol) PPh_2Cl und 3.79 ml einer 1.32 M Hexanlösung an BuLi, bei Raumtemp. zugetropft. Die dunkelrote THF-Lösung des LiPPh_2 wurde sofort entfärbt; es fiel wenig, nicht abfiltrierbarer weißer Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde 10 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 122.0$ (s, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, 19%), ABC ($\underline{\underline{37}}$, Tab.16, 23%), -16.0 (s, LiPPh_2 , 19%), -17.0 (s, $(\text{Ph}_2\text{P})_2$, 31%), -40.5 (s, PPh_2H , 8%).

Der Reaktionslösung wurden nochmals 0.84 ml der 1M THF-Lösung an LiPPh_2 eingefügt und 10 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 123.0$ (s, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, 25%), A_2B ($\underline{\underline{38}}$, Tab.16, 13%), -16.8 (s, $(\text{Ph}_2\text{P})_2$, 26%), -22.3 (s, unb., 29%), -41.0 (s, PPh_2H , 7%).

Versuch 110: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \text{LiOPPh}_2$

Die Lösung von 0.19 g (0.94 mmol) Ph_2POH in 3 ml THF färbte sich nach der Zugabe von 0.67 ml einer 1.32 M Hexanlösung an BuLi dunkelrot. Dieser Lösung wurden 0.64 g (0.94 mmol) $\underline{\underline{2kk}} \text{ BPh}_4^-$ zugegeben und 5 min geschüttelt. Es entstand eine farblose Suspension.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 122.0$ (s, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, 19%), A_2B ($\underline{39}$, Tab.16, 25%), 90.3 (s, LiOPPh_2 , 25%), 22.9 (s, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POH}$, 31%).

Versuch 111: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \text{NaOP}(\text{OEt})_2$

0.35 g (0.52 mmol) $\underline{2kk}$ BPh_4^- in 3 ml THF (unvollständige Lösung) wurden mit 0.52 ml einer 1M THF-Lösung an $\text{NaOP}(\text{OEt})_2$ zunächst bei Raumtemp. 2 h gerührt, anschließend noch 3 d bei 70°C .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionstemp. 25°C): $\delta = 152.9$ (s, $\text{NaOP}(\text{OEt})_2$, 47%), A_2B ($\underline{2kk}$, 24%), 8.3 (s, unb., 19%), 6.1 (s, $(\text{EtO})_2\text{POH}$, 10%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionstemp. 70°C): $\delta = 136.3$ (s, unb., 17%), A_2B ($\underline{2kk}$, 22%), 23.0 (s, unb., 61%).

Der Versuch wurde mit zusätzlich zugesetztem 18-Krone-6 (0.14 g, 0.52 mmol) bei Raumtemp. wiederholt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 7.0$ (s, $(\text{EtO})_2\text{POH}$, 60%), A_2B ($\underline{2kk}$, 40%).

Versuch 112: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \text{LiSnPh}_3$

Zu 0.47 g (0.67 mmol) $\underline{2kk}$ BPh_4^- in 8 ml THF wurden bei Raumtemp. 1.17 ml einer 0.52 M THF-Lösung an LiSnPh_3 zugetropft und 20 min gerührt. Aus der hellgelben Lösung fiel wenig Niederschlag aus (nach 10 d ca. 1/10).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): δ 122.2 (s, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, 41%), AB ($\underline{40}$, Tab.16, 40%), A_2B ($\underline{2kk}$, 14%), -326.0 (s, $J_{117\text{Sn}^{31}\text{P}} = 833$ Hz, $J_{119\text{Sn}^{31}\text{P}} = 871$ Hz, $\text{P}(\text{SnPh}_3)_3$, 5%).

Versuch 113: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \underline{\text{cHexNC}}$

0.49 g (0.67 mmol) $\underline{\underline{\text{P}}}\text{AlCl}_4^-$ wurden zusammen mit 0.03 g (0.20 mmol) AlCl_3 in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemp. mit 0.10 ml (0.78 mmol) $\underline{\text{cHexNC}}$ 2 min gerührt. Es schied sich wenig brauner Niederschlag ab (ca. 1/20). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen für $\underline{\underline{\text{P}}}$ (90%) das Signal bei 5.7 für Ph_3P^+ (10%).

Versuch 114: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \underline{\text{cHexNC}}$

0.63 g (0.93 mmol) $\underline{\underline{\text{k}}}\text{BPh}_4^-$ und 0.30 g (2.80 mmol) $\underline{\text{cHexNC}}$ in 5 ml Chlorbenzol wurden 3 h auf 100°C erhitzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren nur die A_2B -Signale für $\underline{\underline{\text{k}}}$ zu sehen.

Versuch 115: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + 2,2'\text{-Bipyridyl}$

0.84 g (1.10 mmol) $\underline{\underline{\text{P}}}\text{AlCl}_4^-$, 0.17 g (1.10 mmol) 2,2'-Bipyridyl und 0.07 g (0.55 mmol) AlCl_3 wurden gemeinsam in 4 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst. Sofort entstand oranger Niederschlag (ca. 2/3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -5.0$ (s, PPh_3).

Versuch 116: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + 2,2'\text{-Bipyridyl}$

Zu 0.53 g (0.78 mmol) $\underline{\underline{\text{k}}}\text{BPh}_4^-$ in 5 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ wurden 0.12 g (0.80 mmol) 2,2'-Bipyridyl zugegeben und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das ^{31}P -NMR zeigte nur die A_2B -Signale für $\underline{\underline{\text{k}}}$.

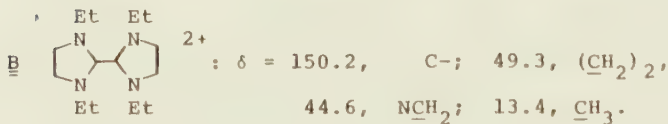
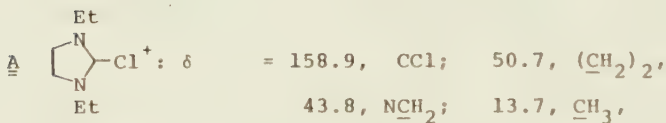
Versuch 117: $\underline{\underline{41-4}}^{197} + \text{PCl}_3$

1.00 g (3.96 mmol) $\underline{\underline{41-4}}$ und 0.23 ml (2.62 mmol) PCl_3 wurden in 10 ml CH_3CN 2 h auf 80°C erhitzt. Es fiel roter Niederschlag aus, der abfiltriert, mit 2×2 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i.v. getrocknet wurde. Schmp. $>330^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.07 g.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_9$ (475.88)

Ber.	C 17.67	H 2.97	N 5.89
Gef.	C 17.68	H 3.34	N 6.15

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN): $\underline{\underline{A}}:\underline{\underline{B}}$ im Verhältnis 1:5



Die Zuordnung der Daten für $\underline{\underline{A}}$ erfolgte durch Vergleich mit den

^{13}C -Daten des N,N'-Dimethyl-2-chlorimidazolidiniumchlorid:

$\delta = 156.7, \text{ } \text{>C-Cl}; 50.7, (\underline{\text{CH}}_2)_2; 35.1, \text{ NCH}_3.$

Die Zuordnung für $\underline{\underline{B}}$ erfolgte versuchsweise; es kann sich jedenfalls

nicht um das entsprechende Amidinium-Ion handeln (s. Tab.17,

Kap. 4.5).

Versuch 118: $\underline{41-4}^{197} + \text{PtBuCl}_2$

0.54 g (3.40 mmol) PtBuCl_2 und 0.86 g (3.40 mmol) $\underline{41-4}$ wurden in 4 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 1 h auf 30°C erhitzt.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\delta_{\text{A}} = -70$, $\delta_{\text{B}} = -109$, $J_{\text{PP}} = 102$ Hz, $(\text{PtBu})_3^{29}$).

Versuch 119: $(\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \underline{41-2}^{198}$

1.58 mmol $\underline{299}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V57, wurden in 4 ml mit 0.32 g (1.60 mmol) $\underline{41-2}$ 24 h erhitzt. Dabei fiel oranger Niederschlag aus (nach 2 d ca. 1/5).

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 63.0$ (s, PPh_2Net_2 , 38.4 (s, unb., 18%), 37.1 (s, unb., 6%).

Versuch 120: $(\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \underline{41-6}^{199}$

1.58 mmol $\underline{299}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V57, wurden in 4 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ mit 0.70 g (1.58 mmol) $\underline{41-6}$ 48 h auf 100°C erhitzt. Dabei fiel oranger Niederschlag aus (nach 2 d ca. 1/5).

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 62.8$ (s, PPh_2Net_2 , 75%), 50.5 (s, unb., 12%), 39.0 (s, unb., 6%).

Versuch 121: $(\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \underline{41-8}^{200}$

1.58 mmol $\underline{299}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V57, wurden mit 0.48 g (1.60 mmol) $\underline{41-8}$ in 5 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 3 h auf 100°C erhitzt. Es fiel aus der Lösung oranger Niederschlag aus (nach 5 d ca. 1/5).

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 62.5$ (s, PPh_2Net_2 , 62%), 39.3 (s, unb., 14%), -11.2 (s, unb., 24%).

Versuch 122: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \underline{\underline{41-2}}^{198}$

0.18 g (0.27 mmol) $\underline{\underline{2kk}}$ BPh_4^- wurden mit 0.05 g (0.27 mmol) $\underline{\underline{41-2}}$ in 5 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 2 h auf 115°C erhitzt. Es entstand eine dunkelgelbe Lösung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte nur die Signale für $\underline{\underline{2kk}}$.

Versuch 123: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \underline{\underline{41-3}}^{197}$

0.16 g (0.24 mmol) $\underline{\underline{2kk}}$ BPh_4^- wurden mit 0.80 g (4.08 mmol) $\underline{\underline{41-3}}$ in 3 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 1 h auf 80°C erhitzt. Es entstand eine klare gelbe Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 123.0$ (s, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, 68%), -91.0 (s, $\underline{\underline{34-3}}$, s. Tab.17, Kap. 4.5, 32%).

Versuch 124: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \underline{\underline{41-4}}^{197}$

Bis-(diethyl-ethylendiamino)-2-phosphaallyl-tetraphenylborat

1.18 g (1.74 mmol) $\underline{\underline{2kk}}$ BPh_4^- wurden mit 0.63 g (2.50 mmol) $\underline{\underline{41-4}}$ in 15 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 90 min auf 80°C erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 123.0$ (s, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, 70%), -95.3 (s, $\underline{\underline{34-4}}$, s. Tab.17, Kap. 4.5, 30%).

Die Reaktionslösung wurde i.V. auf die Hälfte eingeeengt, wobei sich eine ölige Phase absetzte. Diese wurde abgetrennt und völlig eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 ml CH_3CN aufgenommen, filtriert und bei $+3^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Es entstanden hellgelbe Blättchen, die abfiltriert und i.V. getrocknet wurden, Schmp. $149-150^\circ\text{C}$. Ausbeute an $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{P}[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}]$ (602.6):

0.17 g (16%). Die Kristalle wurden zur Hälfte für die spektroskopische Charakterisierung in CD_3CN gelöst.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -95 (s, $\underline{\underline{35-4}}$, s. Tab.17, Kap. 4.5)

Wegen der geringen Ausbeute konnte keine C,H,N-Analyse durchgeführt werden. Bei Wiederholung des Versuchs zeigte die Reaktionslösung das gleiche ^{31}P -NMR-Spektrum wie zuvor. Ließ man vor der Aufarbeitung die Reaktionslösung 15 h bei Raumtemp. stehen, so fanden sich dann anschließend darin farblose Nadeln, die abfiltriert und i.V. getrocknet wurden, Schmp. 188^0C .

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}]$ (446.5)

Ber.	C 83.40	H 7.90	N 6.27
------	---------	--------	--------

Gef.	C 82.92	H 7.91	N 6.24
------	---------	--------	--------

^1H -NMR (der Kristalle in CD_3CN)

Kation: $\delta = 3.7$ (s, $(\underline{\text{CH}}_2)_2$), 3.3 (q, $\text{N}\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz),
 2.5 (s, $\underline{\text{CH}}$), 1.1 (t, $\text{NCH}_2\underline{\text{CH}}_3$).

Anion: $\delta = 7.4$ bis 7.1 (m, m-H, p-H), 7.0 (q, $J_{\text{HB}} = 7.4$ Hz, o-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (der Kristalle in CD_3CN)

Kation: $\delta = 157.4$, $\underline{\text{CH}}$; 49.5 , $(\underline{\text{CH}}_2)_2$; 44.4 , $\text{N}\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$; 13.6 , $\text{NCH}_2\underline{\text{CH}}_3$.

Anion: $\delta = 164.8$ (q, $J_{\text{CB}} = 49.2$ Hz, C_1), 136.7 (q, $J_{\text{CB}} = 1.5$ Hz, C_o), 126.6 (q, $J_{\text{CB}} = 2.8$ Hz, C_m), 122.8 (s, C_p).

Versuch 125: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \underline{\underline{41-6}}^{199}$

0.72 g (1.06 mmol) $\underline{\underline{2k-k}}$ BPh_4^- und 0.50 g (1.12 mmol) $\underline{\underline{41-6}}$

wurden in 10 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 1 h auf 100^0C erhitzt. Es entstand eine tiefviolette Lösung aus der beim Abkühlen weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit 2×2 CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. getrocknet. Ausbeute 0.28 g (56%), Schmp. 259^0C

41-6, $C_{30}H_{28}N_4$ (444.6)

Ber.	C 81.05	H 6.35	N 12.60
Gef.	C 81.12	H 6.43	N 12.57

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = A_2B$ (2kk).

Versuch 126: $[(Me_2N)_3P]_2P^+BPh_4^- + \underline{41-7}^{124}$

0.51 g (0.75 mmol) 2kk BPh_4^- und 0.15 g (0.75 mmol) 41-7 wurden in 5 ml C_6H_5Cl 5 d auf $80^\circ C$ erhitzt. Die klare Lösung blieb bestehen.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 130.0$ (s, unb., 18%), A_2B (2kk, 36%), 82.3 (s, $(Me_2N)_3PS$, 45%).

Versuch 127: $[(Me_2N)_3P]_2P^+BPh_4^- + \underline{41-8}^{200}$

0.24 g (0.35 mmol) 2kk BPh_4^- und 0.13 g (0.42 mmol) 41-8 wurden in 4 ml CH_3CN 2 h auf $80^\circ C$ erhitzt. Die Lösung blieb klar. Im ^{31}P -NMR wurden nur die Signale für 2kk beobachtet.

Versuch 128: $[(Me_2N)_3P]_2P^+BPh_4^- + MeHN-NHMe \cdot 2 HCl$

0.17 g (0.25 mmol) 2kk BPh_4^- wurden mit 0.05 g (0.25 mmol) $MeHN-NHMe \cdot 2 HCl$ und 0.05 ml NET_3 in 3 ml CH_3CN 2 d auf $50^\circ C$ erhitzt. Das ^{31}P -NMR zeigte nur die Signale für 2kk. Die Wiederholung des Versuchs mit 0.015 ml (0.28 ml) Methylhydrazin anstelle von $MeHN-NHMe \cdot 2 HCl$ zeigte das gleiche Ergebnis.

Versuch 129: $(\text{PhHNPh}_2\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{NEt}_3$

Zu 1.58 mmol $\underline{\underline{2hh}} \text{AlCl}_4^-$ in 3 ml CH_2Cl_2 wurden 0.20 ml NEt_3 bei Raumtemp. zugetropft und 3 min geschüttelt. Sofort entstand oranger Niederschlag (ca. 2/3). Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung zeigte keine Signale.

Versuch 130: 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltriphosphandium-
bis(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{43ee}} (\text{AlCl}_4^-)_2$

5.34 g (6.96 mmol) $\underline{\underline{2ee}}$ und 1.21 g (9.10 mmol) AlCl_3 wurden in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Sofort nach der Zugabe von 50 ml CH_2Cl_2 wurde trockenes HCl -Gas in die heftig gerührte Lösung bei Raumtemp. eingeleitet. Sobald sich alles AlCl_3 gelöst hatte (nach ~15 min), wurde die HCl -Zufuhr gestoppt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 5.6$ (s, Ph_3PH^+ , 15%), A_2B ($\underline{\underline{43ee}}$, Tab.19, 85%).

Versuch 131: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{Me}_2\text{SO}_4$

0.72 g (0.94 mmol) $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$ wurden mit 0.04 g (0.30 mmol) AlCl_3 in 4 ml CH_2Cl_2 gelöst, 0.30 ml Me_2SO_4 zugetropft und 1 min geschüttelt. Das ^{31}P -NMR (nach 1 und 7 d) zeigte nur die A_2B -Signale für $\underline{\underline{2ee}}$.

Versuch 132: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{MeI} + \text{AlCl}_3$

0.72 g (0.94 mmol) $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$ wurden mit 0.16 g (1.20 mmol) AlCl_3 in 4 ml CH_2Cl_2 und 0.06 ml (1.00 mmol) MeI unter Schütteln bei Raumtemp. gelöst. Nach 10 min lag eine klare Lösung vor.

Versuch 133: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{Me}_2\text{SO}_4/\text{MeI}$

Zu einer Lösung von 1.58 mmol $\underline{\underline{2kk}} \text{AlCl}_4^-$, dargestellt nach V61, in 3 ml CH_2Cl_2 wurden 0.20 ml (2.11 mmol) Me_2SO_4 bei Raumtemp. zugetropft und 1 min geschüttelt. Das ^{31}P -NMR zeigte nur die Signale für $\underline{\underline{2kk}}$. Das gleiche Ergebnis ergab sich mit 0.15 ml (2.35 mmol) MeI.

Versuch 134: $\underline{\underline{2v}} \text{AlCl}_4^- + \text{Me}_2\text{SO}_4/\text{MeI}$

Zu 1.58 mmol $\underline{\underline{2v}} \text{AlCl}_4^-$ in 3 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 0.17 ml (1.80 mmol) Me_2SO_4 zugetropft und 1 min geschüttelt. Das ^{31}P -NMR zeigte ausschließlich die Signale für $\underline{\underline{2v}}$. Ebenso zeigte das ^{31}P -NMR der Reaktionslösung bei der Versuchswiederholung mit 0.11 ml (1.80 mmol) MeI nur die Signale für $\underline{\underline{2v}}$.

Versuch 135: $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

1.58 mmol $\underline{\underline{2bb}} \text{AlCl}_4^-$, dargestellt nach V54, wurden in 3 ml CH_2Cl_2 mit 0.21 g (1.60 mmol) frisch sublimiertem AlCl_3 gelöst und 0.5 min geschüttelt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (1. Reaktionstag): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{43bb}}$, Tab.19, 42%), A_2B ($\underline{\underline{52bb}}$, Tab.19, 52%), 14.4 (s, Bu_3PH^+ , 6%).

^{27}Al -NMR (1. Reaktionstag): δ 103.2 ($\Delta/2 = 506$ Hz, $\underline{\underline{52bb}}$), 87.4 (AlCl_4^-).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (40 Reaktionstag): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{43bb}}$, Tab.19, 72%), A_2B ($\underline{\underline{45bb}}$, Tab.19, 19%), 13.9 (s, Bu_3PH^+ , 9%).

^{27}Al -NMR: $\delta = 87$ (AlCl_4^-).

Versuch 136: $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

1.58 mmol $\underline{\underline{2cc}}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V55, wurden mit 0.21 g (1.60 mmol) frisch sublimiertem AlCl_3 in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und 1 min geschüttelt.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{43cc}}$, Tab.19, 48%), A_2B ($\underline{\underline{45cc}}$, Tab.10, 13%), -1.1 (s, Me_2PhPH^+ , 39%).

Versuch 137: $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

1.58 mmol $\underline{\underline{2dd}}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V56, wurden mit 0.21 g (1.60 mmol) frisch sublimiertem AlCl_3 in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und 1 min geschüttelt.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{43dd}}$, Tab.19, 33%), A_2B ($\underline{\underline{45dd}}$, Tab.19, 61%), 2.3 (s, MePh_2PH^+ , 6%).

Versuch 138: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

1,1,1,3,3,3-Hexaphenyl-2-chlormethyltriphosphan-
dium-bis(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{45ee}}$ $(\text{AlCl}_4^-)_2$

0.73 g (0.95 mmol) $\underline{\underline{2ee}}$ AlCl_4^- wurden mit 0.17 g (1.25 mmol) AlCl_3 in 6 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemp. aufbewahrt und um 1 ml/ Woche eingeeengt. Nach 2 Wochen entstanden nadelförmige farblose Kristalle. Nach weiteren 2 Wochen wurden diese abfiltriert. Vom Lösungsmittel isoliert, zerflossen die Kristalle innerhalb 10 min. Die Kristalle wurden mit einer Spatelspitze AlCl_3 (≈0.05 g) wieder gelöst und spektroskopisch charakterisiert.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = \text{A}_2\text{B}$ ($\underline{\underline{45ee}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Tab.20, ^1H -NMR-Spektrum: Tab.21, Kap. 5.4.

Versuch 139: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{P}-\text{PtBuPip}_2^+ \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

1-Triphenylphosphonio-2-tert.butyl(diperidino)phosphonio-diphosphiran-bis(tetrachloroaluminat)

3.59 mmol $\underline{2ej}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V60, wurden mit 0.48 g (3.59 mmol) AlCl_3 in 10 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und 1 d gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 82.3$ (s, $\text{Pip}_2\text{tBuP}^+$, 18%), 5.0 (s, PPh_3 , 18%), ABMN ($\underline{57ej}$, Tab.25, 64%).

Die Reaktionslösung wurde um ca. 1/4 des Volumens i.V. eingeeengt. Innerhalb 3 d entstanden in der Lösung farblose, quaderförmige Kristalle, die sich in Lösung beliebig lang aufbewahren lassen, im isolierten Zustand aber innerhalb 1 h zerfließen. Schmp. 49°C .

Versuch 140: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^+ \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

1-Triphenylphosphonio-2-Tris(dimethylamino)phosphonio-diphosphiran-bis(tetrachloroaluminat)

3.40 mmol $\underline{2ek}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V49, wurden mit 0.45 g (3.40 mmol) AlCl_3 in 10 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und von der Reaktionslösung nach 15 min, 4, 8, 27, 31, 53, 77, 148 h

^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Die Anteile der beobachteten Phosphorverbindungen sind in Tab.33 aufgelistet und zu Abb.24 ausgewertet. Die Reaktionslösung wurde um die Hälfte eingeeengt und bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach ca. 30 d begann die Ausbildung farbloser, rautenförmiger, flacher Kristalle, die allerdings keine Einkristalle waren. Die Kristalle lösen sich in CH_2Cl_2 nur bei Zusatz von AlCl_3 auf.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Kristalle, gelöst in CH_2Cl_2): $\delta =$ ABMN ($\underline{57ek}$, Tab.25, 65%), 54.3 (s, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}^+$, 15%), +4.7 (s, Ph_3P^+ , 20%).

Versuch 141: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{P}-\text{PPip}_3^+ \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

3.20 mmol $\underline{\underline{\text{2e1}}}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V50, wurden mit 0.43 g (3.20 mmol) AlCl_3 in 5 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und 2 h gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = ABMN ($\underline{\underline{\text{57e1}}}$, Tab.25, 60%), 46.3 (s, Pip_3PCl^+ , 20%), 5.1 (s, Ph_3PH^+ , 20%).

Langsames Einengen der Reaktionslösung und Aufbewahren bei Raumtemp. oder $+30^\circ\text{C}$ bewirkt keine Kristallisation.

Versuch 142: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{P}-\text{PMorph}_3^+ \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Zu 2.80 mmol $\underline{\underline{\text{2em}}}$ AlCl_4^- , dargestellt nach V51, wurden 0.37 g (2.80 mmol) frisch sublimiertes AlCl_3 zugegeben und 15 min bei Raumtemp. in 6 ml CH_2Cl_2 gerührt. Dieser Lösung wurden noch zweimal 0.53 g (3.97 mmol) AlCl_3 zugegeben und gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte auch nach 60 d nur die A_2B -Signale für $\underline{\underline{\text{2em}}}$.

Versuch 143: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+ \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

3.40 mmol $\underline{\underline{\text{2kk}}}$ AlCl_4^- (nach V61) wurden mit 0.45 g (3.38 mmol) frisch sublimierten AlCl_3 versetzt, in 8 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und 2 h gerührt. Das Produktverhältnis wurde 15 min, 3 d und 14 d nach Probenbereitung mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt (Tab.34) und zu Abb.28 ausgewertet.

Versuch 144: $\underline{\underline{\text{2t}}}$ $\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

1.58 mmol $\underline{\underline{\text{2t}}}$ (Darstellung nach V82 und Abtrennung von PPh_3 nach V49) wurden mit 0.21 g (1.58 mmol) AlCl_3 in 5 ml CH_2Cl_2 10 min

Tab.33: Phosphoranteile der Phosphorverbindungen in V140; N steht für die NMe_2 -Gruppe, Al für AlCl_3 .

Reaktions- zeit	$\underline{\underline{2ee}}$ $\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \\ \text{Ph}_3\text{P}^+ \end{array}$	$\underline{\underline{43ek}}$ N_3PCl^+	$\underline{\underline{43kk}}$ Ph_3PH^+	$\underline{\underline{45ee}}$ $\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \text{Ph}_3\text{P} \end{array} \text{H}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \text{N}_3\text{P} \end{array} \text{H}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \\ \text{Ph}_3\text{P} \end{array} \text{-CH}_2\text{Cl}^{2+}$
15 min	11			13		
4 h	6	1	1	7	5	6
8 h		2	4	5	5	9
27 h		11	8		4	9
31 h		13	6		4	8
53 h		16	6		4	8
77 h		19	4		3	8
148 h		20	4		3	8

<u>45ek</u>	<u>52ek</u>	<u>52kk</u>	<u>57ee</u>	<u>57ek</u>	<u>60</u>
$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{Al} \end{array}^+$	$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{Al} \end{array}^+$	$\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}_2 \end{array}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}_2 \end{array}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}_2 \end{array}^{2+}$
	68	8			
27	42	5			
37	26	4	1	7	
22	4	2	3	37	4
18		2	4	38	7
8		2	5	39	12
		2	5	40	19
		1	5	40	19

Tab.34 : Phosphoranteile der Phosphorverbindungen in V143; N steht für die NMe_2 -Gruppe, Al für AlCl_3 .

	<u>54</u>			<u>43kk</u>	<u>52kk</u>	<u>57kk</u>
	N_2P^+	N_3PCl^+	N_3PH^+	$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{H} \end{array}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{Al} \end{array}^+$	$\begin{array}{c} \text{N}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}_2 \end{array}^{2+}$
5 h				15	85	
4 d	2	8	6	37	21	26
22 d	3	11	8	42		36

gerührt. Es entstand eine schwarzgrüne Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{43v}}$, Tab.19).

Versuch 145: $\underline{\underline{2v}} \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Zu 0.54 g (0.93 mmol) $\underline{\underline{2v}} \text{AlCl}_4^-$, isoliert nach V84 wurden mit 0.16 g (1.20 mmol) AlCl_3 in 3 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und 30 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{43v}}$, Tab.19).

Versuch 146: $\underline{\underline{31}} \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$

1,1,3,3,1,1',3',3'-Octaphenyl-5,5'-spirobis[2,2'-
chlormethyl-1,2,3-triphosphinandium]-tetrakis
(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{49}} (\text{AlCl}_4^-)_2$

1.58 mmol $\underline{\underline{31}} (\text{AlCl}_4^-)_2$, dargestellt nach V88, wurden mit 0.42 g (3.16 mmol) AlCl_3 in 4 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und 30 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{49}}$, Tab.19).

Versuch 147: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \text{EtCl}$

1,1,1,3,3,3-Hexaphenyl-2-ethyltriphosphandium-
bis(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{46ee}} (\text{AlCl}_4^-)_2$

In 20 ml vorgekühltes CH_2Cl_2 (0°C) wurden 1.57 g (2.05 mmol) $\underline{\underline{2ee}} \text{AlCl}_4^-$ und 0.33 g (2.50 mmol) AlCl_3 zugegeben, sofort 0.18 ml (2.50 mmol) EtCl zugetropft und 30 min bei 0°C gerührt. Nach dem Einengen i.V. auf die Hälfte schieden sich farblose Nadeln ab, die abfiltriert und i.V. getrocknet wurden; Schmp.: 52°C , Ausbeute: 0.72g (38%).

$C_{38}H_{35}P_3[Al_2Cl_8]$ (922.1)

Ber. C 49.50 H 3.83

Gef. C 48.91 H 4.00

Die isolierten Kristalle zerflossen innerhalb 3 h bei Raumtemp.

Versuch 148: $Ph_3P=P-P(NMe_2)_3^+AlCl_4^- + AlCl_3 + EtCl$

1,1,1-Triphenyl-3,3,3-tris(dimethylamino)-2-ethyl-triphosphandium-bis(tetrachloroaluminat) $\underline{46ek}$
 $(AlCl_4^-)_2$

Zu 1.58 mmol $\underline{2ek}$ (nach V49) wurden 0.24 g (1.80 mmol) $AlCl_3$ und 0.13 ml (1.80 mmol) $EtCl$ bei Raumtemp. zugegeben und 15 min gerührt.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (nach 1 und 24 d): ABC ($\underline{46ek}$, Tab.19).

Versuch 149: $[(Me_2N)_3P]_2P^+AlCl_4^- + AlCl_3 + EtCl$

1,1,1,3,3,3 Hexakis(dimethylamino)-2-ethyl-triphosphandium-bis(tetrachloroaluminat) $\underline{46kk}$
 $(AlCl_4^-)_2$

Zu 1.58 mmol $\underline{2kk}$ $AlCl_4^-$ (nach V61) in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 0.24 g (1.80 mmol) $AlCl_3$ und 0.13 ml (1.80 mmol) $EtCl$ bei Raumtemp. zugegeben und 30 min gerührt.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: A_2B ($\underline{46kk}$, Tab.19).

Versuch 150: $\underline{2v} AlCl_4^- + AlCl_3 + EtCl$

1,1,3,3-Tetraphenyl-1,2,3-triphospholandiium-bis(tetrachloroaluminat) $\underline{43v} (AlCl_4^-)_2$

1.58 mmol $\underline{2v} AlCl_4^-$, Darstellung nach V84 und Auswaschen von

PPh_3 nach V49, wurden wie vorstehend umgesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{43\text{v}}}$, Tab.19).

Versuch 151: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \underline{\text{iPrCl}}$

1.57 g (2.05 mmol) $\underline{\underline{2\text{ee}}}$ AlCl_4^- wurden mit 0.14 ml (2.50 mmol) $\underline{\text{iPrCl}}$ und 0.33 g (2.50 mmol) AlCl_3 analog zu V147 umgesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{43\text{ee}}}$, Tab.19, 14%), A_2B ($\underline{\underline{47\text{ee}}}$, Tab.19, 86%).

Versuch 152: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \underline{\text{iPrCl}}$

Zu 1.58 mmol $\underline{\underline{2kk}}$ AlCl_4^- (nach V61) in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 0.24 g (1.80 mmol) AlCl_3 und 0.10 ml (1.80 mmol) $\underline{\text{iPrCl}}$ bei Raumtemp. zugegeben und 30 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{43kk}}$, Tab.19).

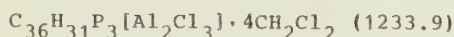
Versuch 153: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \underline{\text{tBuCl}}$

1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltriphosphandium-bis(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{43\text{ee}}}$ $(\text{AlCl}_4^-)_2$

3.63 g (4.73 mmol) $\underline{\underline{2\text{ee}}}$ AlCl_4^- wurden mit 0.63 g (4.73 mmol) AlCl_3 und 0.50 ml (4.73 mmol) $\underline{\text{tBuCl}}$ in 20 ml CH_2Cl_2 bei 0°C 1 h gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{43\text{ee}}}$, Tab.19).

Die Lösung wurde i.V. um 1/4 eingeeengt und bei $+3^\circ\text{C}$ 7 d aufbewahrt. Es kristallisierten farblose Nadeln aus, die durch eine Fritte abfiltriert und i.V. getrocknet wurden (in einem weiteren Versuch führte das Waschen mit 1×2 ml CH_2Cl_2 zum teilweisen Lösen der Kristalle und Ausfällung von orangem Niederschlag); Schmp.: 49°C , Ausbeute 1.53 g.



Ber.	C	38.94	H	3.19
Gef.	C	39.01	H	2.92

Die Diskrepanz zwischen Analyse und Strukturuntersuchung (Kap. 5.5) kommt vielleicht durch anhaftendes CH_2Cl_2 an den Kristallen zustande.

Bei Luftkontakt zerfallen die Kristalle in oranges Pulver. Eine Aufschlemmung dieses Pulvers zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei 5.4 für Ph_3PH^+ .

Versuch 154: $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{v}} \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3 + \underline{\underline{t}}\text{BuCl}$

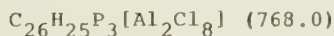
1,1,3,3-Tetraphenyl-1,2,3-triphosholandium-bis
(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{4}}\underline{\underline{3}}\underline{\underline{v}} (\text{AlCl}_4^-)_2$

Zur Lösung von 0.54 g (0.90 mmol) $\underline{\underline{2}}\underline{\underline{v}} \text{AlCl}_4^-$ in 2 ml CH_2Cl_2 wurden 0.16 ml (1.50 mmol) $\underline{\underline{t}}\text{BuCl}$ und 0.20 g (1.50 mmol) AlCl_3 bei Raumtemp. zugegeben und 30 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{4}}\underline{\underline{3}}\underline{\underline{v}}$, Tab.19).

Bei $+3^\circ\text{C}$ schieden sich aus der Lösung farblose Kristalle ab:

Schmp.: 115°C , Ausbeute: 0.42 g (61%).



Ber.	C	40.66	H	3.28
Gef.	C	40.58	H	2.60

Versuch 155: $\underline{31} (\text{AlCl}_4^-)_2 + \text{AlCl}_3 + \underline{t}\text{BuCl}$

1,1,3,3,1',1',3',3'-Octaphenyl-5,5'-spirobis[1,2,3-triphosphinandium]-tetrakis(tetrachloroaluminat)

$\underline{48} (\text{AlCl}_4^-)_4$

Zu 1.58 mmol $\underline{31} (\text{AlCl}_4^-)_2$ (nach V88) in 4 ml CH_2Cl_2 wurden 0.42 g (3.16 mmol) AlCl_3 und 0.33 ml (3.16 mmol) $\underline{t}\text{BuCl}$ gegeben und bei Raumtemp. 30 min gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte nur die A_2B -Signale für $\underline{48}$, Tab.19, Kap. 5.4.

Versuch 156: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{CS}_2$

1.30 g (1.70 mmol) $\underline{2ee} \text{AlCl}_4^-$ wurden mit 0.07 g (0.51 mmol) AlCl_3 und 0.10 ml (2.28 mmol) CS_2 in 5 ml CH_2Cl_2 24 h bei Raumtemp. gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{2ee}$).

Versuch 157: $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhP}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{CS}_2$

1.58 mmol $\underline{2ii} \text{AlCl}_4^-$ (nach V59) in 5 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ wurden mit 0.10 ml (2.28 mmol) Schwefelkohlenstoff 24 h auf 100°C erhitzt. Die klare Lösung zeigte im ^{31}P -NMR-Spektrum die A_2B -Signale des $\underline{2ii}$.

Versuch 158: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \text{Et}_2\text{NCN}$

1.05 g (1.55 mmol) $\underline{2kk} \text{BPh}_4^-$ (nach V36) wurden mit 0.16 g (1.60 mmol) Et_2NCN in 5 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 24 h auf 100°C erhitzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die A_2B -Signale des $\underline{2kk}$.

Versuch 159: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{Cr}(\text{CO})_6$

1.58 mmol $\underline{\underline{2kk}} \text{ AlCl}_4^-$ (nach V61) wurden mit 0.35 g (1.58 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 5 ml CH_3CN 72 h auf 80°C erhitzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte nur die A_2B -Signale für $\underline{\underline{2kk}}$.

Versuch 160: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^- + \text{W}(\text{CO})_6$

1.58 mmol $\underline{\underline{2kk}} \text{ AlCl}_4^-$ (nach V61) wurden mit 0.56 g (1.58 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$, wie in V159 beschrieben, umgesetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte danach nur die A_2B -Signale des $\underline{\underline{2kk}}$.

Versuch 161: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PET}^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2 + \text{Cl}_2$

Zu einer Lösung von 5.67 mmol $\underline{\underline{46ee}} (\text{AlCl}_4^-)_2$ (nach V147) in 15 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. 300 ml (Gasbürette) mit konz. H_2SO_4 getrocknetes Chlorgas eingeleitet und die Lösung 10 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 212.9$ (s, PETCl_2^{25} , 15%), 65.5 (s, Ph_3PCl^+ , 85%).

In die Lösung wurde nochmals 400 ml Chlorgas eingeleitet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 125.8$ (s, EtPCl_4^{145} , 15%), 65.1 (s, Ph_3PCl^+ , 85%).

Versuch 162: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PET}^{2+}(\text{AlCl}_4^-)_2 + \text{HCl}$

Durch eine CH_2Cl_2 -Lösung von 5.67 mmol $\underline{\underline{46ee}} (\text{AlCl}_4^-)_2$ (nach V147) wurde 15 min bei Raumtemp. ein schwacher, getrockneter HCl -Gasstrom durchgeleitet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte danach nur die A_2B -Signale des $\underline{\underline{46ee}}$.

Versuch 163: dppe + $\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ + AlCl_3

1,1,3,3-Tetraphenyl-2-chlormethyl-1,2,3-triphosphan-
dium-bis(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{45v}}$ (AlCl_4^-)₂

Zu 1.09 g (2.74 mmol) dppe in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp.
0.80 g (6.00 mmol) AlCl_3 und 0.28 ml (2.74 mmol) $\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ zuge-
geben und 1 h gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{45v}}$, Tab.19).

Versuch 164: dppe + PtBuCl_2 + AlCl_3

1,1,3,3-Tetraphenyl-2-tert.butyl-1,2,3-triphosphan-
dium-bis(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{50v}}$ (AlCl_4^-)₂

Zu 1.37 g (3.44 mmol) dppe in 7 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp.
1.38 g (10.32 mmol) AlCl_3 und 0.55 g (3.44 mmol) PtBuCl_2 zugegeben
und 1 h gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{50v}}$, Tab.19).

Versuch 165: dppe + PPhCl_2 + AlCl_3

1,1,3,3-Tetraphenyl-2-phenyl-1,2,3-triphosphan-
dium-bis(tetrachloroaluminat) $\underline{\underline{51v}}$ (AlCl_4^-)₂

Zu 1.02 g (2.56 mmol) dppe in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp.
1.02 g (7.68 mmol) AlCl_3 und 0.35 ml (2.56 mmol) PPhCl_2 zugegeben
und 30 min gerührt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: A_2B ($\underline{\underline{51v}}$, Tab.19).

Versuch 166: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$ + $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$

0.48 g (0.63 mmol) $\underline{\underline{2ee}}$ AlCl_4^- und 0.08 g (0.63 mmol) AlCl_3 wurden

in Substanz vorgelegt und in 5 ml CH_2Cl_2 neben 0.07 g (0.63 mmol) Tetramethylharnstoff gelöst. Es entstand etwas oranger Niederschlag. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigten sich die Signale für $\underline{2}\underline{e}\underline{e}$ (40%) und $\underline{4}\underline{e}$ (60%).

Versuch 167: $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{P}^+\text{BPh}_4^- + \text{DMF}$

0.61 g (0.90 mmol) $\underline{2}\underline{k}\underline{k}$ BPh_4^- wurde mit 0.08 ml (1.00 mmol) DMF in 8 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bei Raumtemp. 20 h gerührt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigten sich nur die A_2B -Signale für $\underline{2}\underline{k}\underline{k}$.

Versuch 168: $\underline{2}\underline{e}\underline{e} \text{ AlCl}_4^- + \text{Me}_2\text{NHCCl}^+\text{Cl}^-$

1.76 g (2.30 mmol) $\underline{2}\underline{e}\underline{e} \text{ AlCl}_4^-$ wurden mit 0.59 g (4.60 mmol) $\text{Me}_2\text{NHCCl}_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 bei Eisbadkühlung gelöst. Die Reaktionslösung kochte in der 1. min kräftig auf. Es fiel weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und in CHCl_3 wieder gelöst wurde.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = 219.4$ (s, PCl_3 , 15%), 15.2 (s, unb., 45%), 13.9 (s, unb., 30%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Niederschlags (CHCl_3): $\delta = 47.3$ (s, unb., 30%), 43.0 (s, unb., 38%), -100.1 (s, unb., 32%).

Versuch 169: $\underline{2}\underline{e}\underline{e} \text{ AlCl}_4^- + \text{C}_3\text{Cl}_4 + \text{AlCl}_3$

0.86 g (1.12 mmol) $\underline{2}\underline{e}\underline{e} \text{ AlCl}_4^-$ und 0.60 g (4.48 mmol) AlCl_3 wurden im NMR-Rohr vorgelegt, dazu wurde bei Eisbadkühlung eine Lösung von 0.20 g (1.12 mmol) C_3Cl_4 zugetropft. Die Lösung kochte anfangs auf und färbte sich schwarzrot. Etwas AlCl_3 blieb ungelöst.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = \text{ABX}$ ($\underline{6}\underline{3}\underline{e}\underline{e}$, Tab.26, Kap. 7).

Die Umsetzung mit der doppelten Menge C_3Cl_4 führte zum gleichen Ergebnis.

Versuch 170: $\underline{\underline{2ee}} AlCl_4^- + C_3Cl_4 + 2 SnCl_4$

Ansatz und Durchführung wie in Versuch 169. Anstelle von $AlCl_3$ wurden 0.26 ml (2.24 mmol) $SnCl_4$ zugesetzt. Es fiel sofort weißer Niederschlag aus, der auch in anderen Solventien unlöslich war ($CHCl_3$, CH_3CN).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = AB$ ($\underline{\underline{64e}}$, Tab.26. Kap. 7, 75%), 65.5 (s, Ph_3PCl^+ , 25%).

Versuch 171: $\underline{\underline{2v}} AlCl_4^- + C_3Cl_4 + AlCl_3$

Ansatz und Durchführung wie Versuch 169. Anstelle von $\underline{\underline{2ee}} AlCl_4^-$ wurden 1.12 mmol $\underline{\underline{2v}} AlCl_4^-$, dargestellt nach V93, eingesetzt. Es entstand eine schwarzrote Lösung.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = ABX$ ($\underline{\underline{63v}}$, Tab.26, Kap. 7).

Versuch 172: $\underline{\underline{2v}} AlCl_4^- + C_3Cl_4 + 2 SnCl_4$

Ansatz und Durchführung wie Versuch 171. Anstelle von $AlCl_3$ wurden 0.26 ml (2.24 mmol) $SnCl_4$ eingesetzt. Es entstand eine schwarzrote Lösung.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = ABX$ ($\underline{\underline{63v}}$, Tab.26, Kap. 7).

D) Zusammenfassung

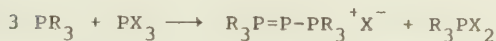
In dieser Arbeit werden als neuer Verbindungstyp des Phosphors die Triphosphenium-Ionen



vorge stellt. Sie können entsprechend B als Diphosphoniophosphide oder als Bisphosphankomplexe des hypothetischen P^+ aufgefaßt werden.

1. Darstellung

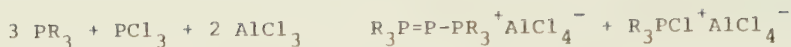
Die Triphosphenium-Ionen entstehen durch die Reduktion von P(III)-halogeniden mit Phosphanen.



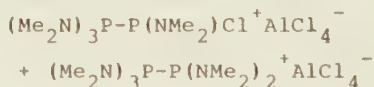
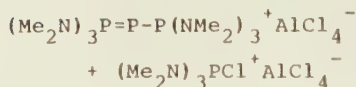
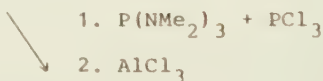
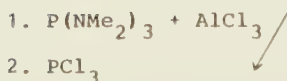
Sie sind jedoch unbeständig, da ein Fortschreiten der Reduktion sie wieder zerstört.



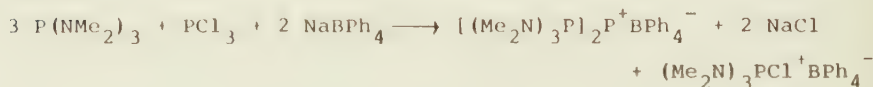
Halogenidakzeptoren können die Weiterreduktion unterbinden. Der Zusatz einer Lewis-Säure, etwa AlCl_3 , als dritter Komponente führt zu stabilen Triphosphenium-Salzen. Für $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ läßt sich das AlCl_4^- -Salz in guten Ausbeuten kristallin isolieren.



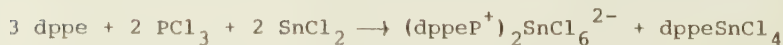
Eine entsprechende Redoxreaktion bewirkt AlCl_3 auch bei den Umsetzungen der Phosphane $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{P}(\text{OEt})_3$, die sonst mit PCl_3 nur die Substituenten austauschen. Speziell mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ entscheidet die Versuchsführung, ob das Triphosphenium-Ion oder alternativ Diphosphonium-Ionen entstehen. Nachträglich läßt sich keine der Alternativen in die andere überführen.



Die gleiche Wirkung als Halogenidakzeptor zeigt auch NaBPh_4 und führt im Fall von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ zur Isolierung des Triphosphenium-tetraphenylborats.

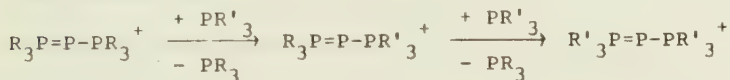


Auch SnCl_2 kann die Reduktion des PCl_3 übernehmen. Mit dppe (diphos) läßt sich dann ein kristallines Salz isolieren.



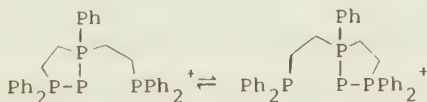
2. Substitutionsreaktionen

Entsprechend der Betrachtungsweise als P^+ -Komplexe können in den Triphosphenium-Ionen die Phosphane PR_3 durch jeweils basischere PR'_3 ausgetauscht werden.



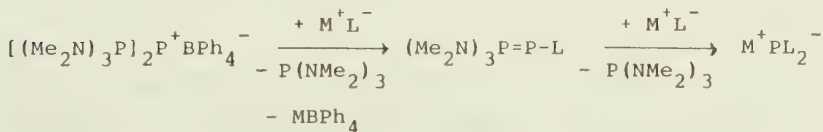
Auf Grund dieses Austausches erweist sich $(Ph_3P)_2P^+AlCl_4^-$ als wertvolle Ausgangssubstanz für die Darstellung und Isolierung weiterer Triphosphenium-Salze.

Für das intramolekulare Beispiel

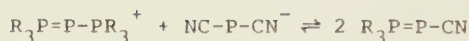


werden durch temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren die Substitution sichtbar gemacht und deren Aktivierungsparameter bestimmt.

Für die Substitution mit anionischen Liganden L^- (CN^- , PR_2^- , SnR_3^-) ist das Salz $[(Me_2N)_3P]_2P^+BPh_4^-$ am geeignetsten.



Die monosubstituierten Produkte, die $1\lambda^5$, $2\lambda^3$ -Diphosphene, speziell für $L = CN$ können auch über Ligandenaustausch dargestellt werden.



Eine Substitution der Phosphanliganden beinhaltet auch die Reaktion mit besonders elektronenreichen Alkenen, die das P^+ in ihre Doppelbindung einschleiben; es entstehen Phosphaallylkationen.

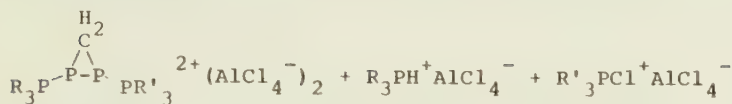
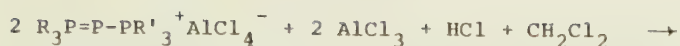


3. Nucleophile Reaktionen

Nach der Anschreibung B besitzt der zentrale Phosphor phosphorischen Charakter. Die Protonierung bzw. Alkylierung zu Triphosphandium-Ionen gelingt bei gleichzeitigem Einwirken von RCI und $AlCl_3$. Die Triphosphandium-Ionen lassen sich auch unabhängig darstellen.



Triphosphenium-Ionen mit Aminoresten am Phosphanliganden bleiben bei der Chlormethylierung nicht auf der Stufe des Triphosphandium-Ions stehen, sondern reagieren zu 1,2-Diphosphoniodiphosphiran-bis(tetrachloroaluminaten) weiter.

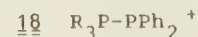
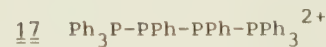
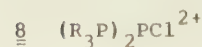
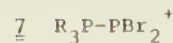
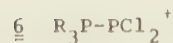
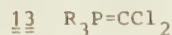
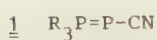


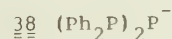
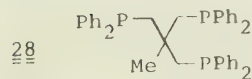
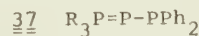
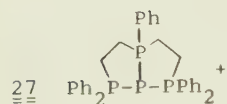
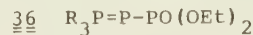
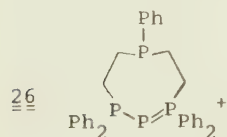
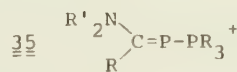
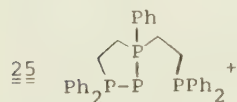
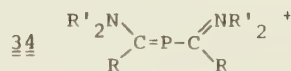
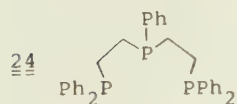
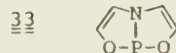
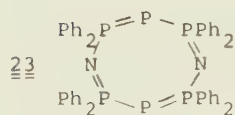
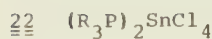
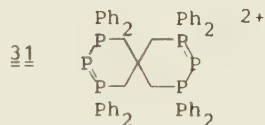
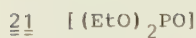
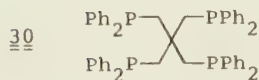
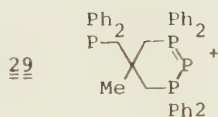
4. Strukturen

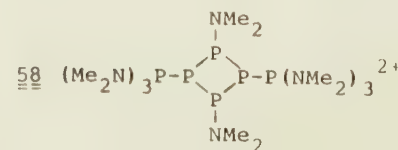
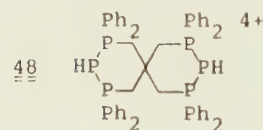
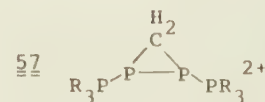
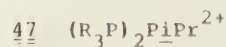
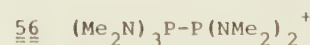
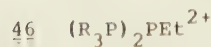
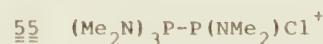
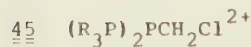
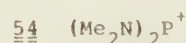
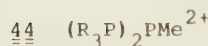
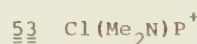
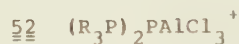
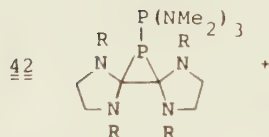
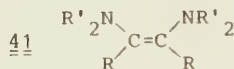
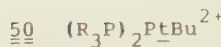
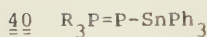
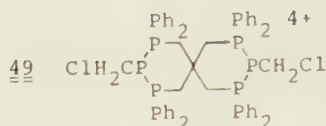
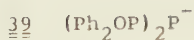
Röntgen-Strukturuntersuchungen liegen zu den Triphosphenium-Salzen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}^+ \text{AlCl}_4^-$ und $(\text{dppeP}^+)_2\text{SnCl}_6^{2-}$ und zum Triphosphandiium-Salz $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PH}^{2+} (\text{AlCl}_4^-)_2$ vor. Die Bindungslängen um 212 pm in den Triphosphenium-Ionen liegen in der Mitte zwischen PP-Einfach- und PP-Doppelbindungen; im Triphosphandiium-Ion liegt mit 220 pm eine PP-Einfachbindung vor. Die Winkel am zentralen Phosphor in den Triphosphenium-Ionen besitzen Werte (103° , 89° im Fünfring) wie sie für zweifachkoordinierten Phosphor auch sonst beobachtet werden. Im Triphosphandiium-Ion ist der zentrale Phosphor pyramidal umgeben.

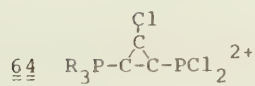
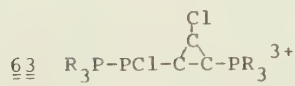
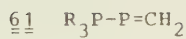
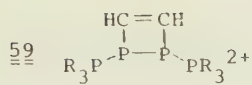
E) Liste der Verbindungen

Die Verbindungen sind derart chiffriert, daß neben der Kennziffer für einen bestimmten Verbindungstyp die beigefügten Kleinbuchstaben ein bestimmtes Phosphan symbolisieren, das in der Verbindung enthalten ist; bei zwei Kleinbuchstaben sind zwei Phosphane enthalten. Der Carbenrest CR_2 in den Verbindungen 34, 35 und 41 wird durch angefügte Ziffern näher bezeichnet.

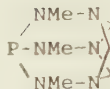




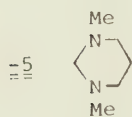
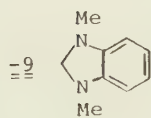
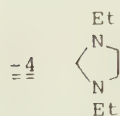
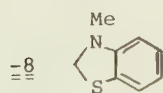
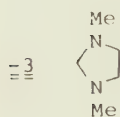
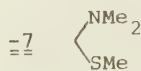
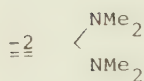
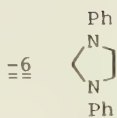
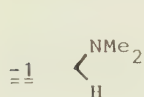




Symbolschlüssel der Phosphane

<u>a</u> PMe_3	<u>n</u> 
<u>b</u> PBu_3	<u>o</u> P(OPh)_3
<u>c</u> PPhMe_2	<u>p</u> P(OEt)_3
<u>d</u> PPh_2Me	<u>q</u> $\text{P(OCH}_2)_3\text{CMe}$
<u>e</u> PPh_3	<u>r</u> $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$
<u>f</u> PPh_2Cl	<u>s</u> $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2$
<u>g</u> PPh_2NEt_2	<u>t</u> $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-CH}_2\text{-P(NEt}_2)_2$
<u>h</u> PPh_2NHPh	<u>u</u> $\text{Morph}_2\text{P-CH}_2\text{-PMorph}_2$
<u>i</u> $\text{PPh(NEt}_2)_2$	<u>v</u> $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$
<u>j</u> PtBuPip_2	
<u>k</u> $\text{P(NMe}_2)_3$	
<u>l</u> PPip_3	
<u>m</u> PMorph_3	

Symbolschlüssel der Carbene



Verwendete Substituentensymbole

Bu	<u>n</u> -Butyl
<u>s</u> Bu	<u>sec</u> -Butyl
<u>t</u> Bu	<u>t</u> -Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
<u>c</u> Hex	cyclo-Hexyl
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Morph	N-Morpholyl
Ph	Phenyl
Pip	N-Piperidyl
<u>i</u> Pr	Isopropyl
Ttb	2,4,6-Tri- <u>t</u> -butylphenyl
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan

F) Literaturverzeichnis

1. M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, Inorg. Chem. 16, 994 (1977).
2. H. G. Howell, G. D. Rochester, Proc. Univ. Durham Phil. Soc. 9, 126 (1934).
3. H. Basco, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 1146.
4. A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 89, 747 (1977).
5. G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 480, 21, 38, (1981).
6. E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 10, S. 193, Wiley, New York (1980).
7. M. Baudler, B. Makowka, Angew. Chem. 96, 976 (1984).
8. F. Ramirez, E. A. Tsolis, J. Am. Chem. Soc. 92, 7553 (1970).
9. M. Veith, V. Huch, Tetrahedron Lett. 24, 4219 (1983).
10. C. B. Lindahl, W. L. Jolly, Inorg. Chem. 3, 1634 (1964);
M. Baudler, G. Wetter, Z. Anorg. Allg. Chem. 329, 3 (1964);
M. Baudler, E. Schreiber, Z. Naturforsch. 20b, 464 (1965).
11. W. Malisch, R. Alsmann, Angew. Chem. 88, 809 (1976).
12. N. G. Feshchenko, Zh. K. Gorbatenko, A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 39, 2596 (1969).
13. S. F. Spangenberg, H. H. Sisler, Inorg. Chem. 8, 1006 (1969).
14. S. E. Frazier, R. P. Nielson, H. H. Sisler, Inorg. Chem. 3, 292 (1964).
15. K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 56 (1970).
16. P. S. Khokhlov, G. D. Sokolova, Zh. Obshch. Khim. 52, 811 (1983).
17. J. R. Van Wazer, L. Maier, J. Am. Chem. Soc. 86, 811 (1964).

18. E. Fluck, J. R. Van Wazer, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 113 (1961).
19. E. Fluck, J. R. Van Wazer, L. C. D. Groenweghe, J. Am. Chem. Soc. 81, 6363 (1959).
20. K. B. Dillon, M. G. Dillon, T. C. Waddington, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1149 (1976).
21. N. G. Feshchenko, V. G. Kostina, Zh. Obshch. Khim. 46, 777 (1976).
22. I. E. Mitel'man, Zh. K. Gorbatenko, N. G. Feshchenko, Zh. Obshch. Khim. 54, 1245 (1984).
23. K. B. Dillon, R. J. Lynch, R. N. Reeve, T. C. Waddington, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1970, 1243.
24. S. R. Jain, L. K. Krannich, R. E. Highsmith, H. H. Sisler, Inorg. Chem. 6, 1058 (1967).
25. G. M. Kosolapoff, L. Maier, Organic Phosphorus Compounds Vol. 1, Wiley, New York (1973).
26. K. Karaghiosoff, pers. Mitteilung.
27. A. H. Cowley, M. Lattmann, J. C. Wilburn, Inorg. Chem. 20, 2916 (1981).
28. C. W. Schultz, R. W. Parry, Inorg. Chem. 15, 3046 (1976).
29. M. Baudler, Angew. Chem. 94, 520 (1982).
30. M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, Z. Naturforsch. 38b, 537, (1983).
31. M. Baudler, J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 490, 11 (1982).
32. G. Fritz, J. Härer, Z. Anorg. Allg. Chem. 481, 185 (1981).
33. H. S. Aaron, L. L. Szafraniec, Phosphorus 6, 77 (1974).
34. M. M. Kabachnik, Z. S. Novikova, I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. 52, 763 (1982).

35. M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hellmann, J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 499, 89 (1983).
36. P. R. Hoffmann, G. Cr. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 97, 6370 (1975).
37. M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 482, 29 (1981).
38. R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler, H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976).
39. R. Appel, F. Knoll, H. Schöler, H.-D. Wihler, Angew. Chem. 88, 769 (1976).
40. Y. D. Wilkins, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2095 (1975).
41. A. J. Carty, T. Hinsberger, L. Mihichuk, H. D. Sharma, Inorg. Chem. 9, 2573 (1970).
42. A. A. Muratova, O. B. Sobanova, E. G. Yarkova, N. B. Gil'fanova, A. S. Khramov, A. N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. 50, 734 (1980).
43. W. W. du Mont, H. J. Kroth, H. Schumann, Chem. Ber. 109, 3017 (1976).
44. D. W. Grattan, P. H. Plesch, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 1734.
45. H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, Angew. Chem. 88, 760 (1978); H. Bock, W. Kaim, H. Nöth, A. J. Semkow, J. Am. Chem. Soc. 102, 4421 (1980).
46. H. H. Karsch, Phosphorus Sulfur 12, 217 (1982).
47. W. McFarlane, R. F. M. White, J. Chem. Soc., Chem. Commun 1969, 744.
48. J. P. Laussac, J. P. Laurent, G. Commenges, Org. Magn. Res. 7, 72 (1975).

49. C. Symmes, L. D. Quin, J. Org. Chem. 43, 1250 (1978).
50. R. Ullmann, Dissertation , Universität München (1974).
51. J. P. Laussac, Org. Magn. Res. 12 237 (1979).
52. G. M. Kosolapoff, L. Maier, Organic Phosphorus Compounds
Vol. 5, 258, Wiley, New York (1973).
53. R. K. Harris, A. R. Katritzky, S. Mursierowicz, B. Ternai,
J. Chem. Soc. A 1967, 37.
54. D. Weber, E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 424, 103 (1976).
55. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry,
4. Aufl. Wiley, New York (1980).
56. J. F. Malone, B. E. Mann, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 819 (1972).
57. N. Ohkaku, K. Nakamoto, Inorg. Chem. 12, 2446 (1973).
58. W. W. du Mont, B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem. 441, 86
(1978).
59. W. W. du Mont, H.-J. Kroth, Z. Naturforsch. 35b, 700 (1980).
60. A. Schmidpeter, G. Burget, Angew. Chem. 97, 602 (1985).
61. A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering, D. Weber,
Angew. Chem. 96, 795 (1984).
62. K. Dimroth, Topics in Current Chemistry 38, 7, Springer (1973).
63. A. Schmidpeter, A. Willhalm, Angew. Chem. 96, 901 (1984).
64. F. W. Schoeller, Z. Naturforsch. 40b, 1149 (1985).
65. O. I. Kolodyazhnyi, Zh. Obshch. Khim. 53, 1226 (1983).
66. R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, Angew. Chem. 93, 771 (1981).
67. A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner,
I. Jibril, Chem. Ber. 117, 1695 (1984).
68. A. Schmidpeter, W. Gebler, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick,
Angew. Chem. 92, 767 (1980).

69. A. B. Burg, W. Mahler, J. Am. Chem. Soc. 83, 2388 (1971).
70. R. N. Collinge, R. S. Nyholm, M. L. Tobe, Nature 201, 1322 (1964).
71. H. H. Vogt, Dissertation, Universität München (1977).
72. D. Dach, Dissertation, Universität München
73. E. A. Williams, J. D. Cargioli, A. Ewo, J. Chem. Soc., Chem. Commun 1975, 366.
74. H. Schmidbaur, Nachr. Chem. Techn. Lab. 27, 620 (1979).
75. V. S. Bauer, W. Fulmor, G. O. Morton, S. R. Sefir, J. Am. Chem. Soc. 90, 6846 (1968).
76. A. Schmidpeter, H. Brecht, Angew. Chem. 79, 946 (1967).
77. R. Appel, G. Büchler, Z. Naturforsch. 17b, 422 (1962).
78. P. J. Stang, G. Maas, D. L. Smith, J. A. McCoestey, J. Am. Chem. Soc. 103, 4837 (1981); G. Maas, P. J. Stang, J. Org. Chem. 48, 3038 (1983).
79. A. J. Bates, I. J. Galpin, A. Hallett, D. Hudson, G. W. Kenner, R. Ramage, R. C. Sheppard, Helv. Chim. Ad. 58, 688 (1975).
80. A. Aalberg, T. Gramstad, S. Husebeye, Tetrahedron Lett. 1979, 2263.
81. J. Emsley, D. Hall, The Chemistry of Phosphorus, Harper and Row, Publishers, London (1976).
82. A. Willhalm, Diplomarbeit, Universität München (1982).
83. M. Schmidt, H. H. J. Schröder, Z. Anorg. Allg. Chem. 378, 192 (1970).
84. E. Fluck, pers. Mitteilung.

85. $\delta^{31}\text{P}$ sind der Publikation über die Verschiebung des zweifachkoordinierten Phosphors entnommen: S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, Phosphorus Sulfur, im Druck.
86. K. A. O. Starzewski, H. tom Dieck, Phosphorus 6, 177 (1976).
87. H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart (1984).
88. W. Gobler, Z. Naturforsch. 36b, 1561 (1981).
89. W.-H. Pan, J. P. Fackler, Jr., J. Am. Chem. Soc. 100, 5783 (1978).
90. W. McFarlane, D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2162.
91. S. W. Carr, R. Colton, Aust. J. Chem. 34, 35 (1981).
92. H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, D. S. Rycroft, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 1616.
93. D. Rehder, J. Mag. Reson. 38, 419 (1980).
94. H. Nöth, B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
95. H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybille, Chem. Ber. 117, 3374 (1984).
96. K. Bergesen, B. Pedersen, J. Songstad, Acta Chem. Scand. A 35, 147 (1981).
97. Y. Yamamoto, Z. Kanda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 43 (1984).
98. R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, Chem. Ber. 116, 2275 (1983).
99. A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashe, J. Am. Chem. Soc. 106, 5007 (1984).

100. A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Nachr. Chem. Techn. Lab. 33, 793 (1985).
101. A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 45.
102. E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 110, 3508 (1977).
103. S. Pohl, Z. Naturforsch. 32b, 1344 (1977).
104. T. A. Albright, P. Hoffmann, A. R. Rossi, Z. Naturforsch. 35b, 343 (1980).
105. H. Nöth, H. J. Vetter, Chem. Ber. 96, 1298 (1963).
106. W. A. Henderson, Jr., C. A. Streuli, J. Am. Chem. Soc. 82, 5791 (1960).
107. C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
108. J. G. Verkade, Coord. Chem. Rev. 9, 1 (1972).
109. D. S. Stephenson, G. Binsch, J. Magn. Reson. 32, 145 (1978); Quantum Chemistry, Program Exchange 11, 365 (1978).
110. F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. 488, 7 (1982).
111. S. A. Culley, A. J. Arduengo III, J. Am. Chem. Soc. 106, 1164 (1984).
112. a) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, Chem. Ber. 118, 1352 (1985); b) A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 106, 7015 (1984).
113. V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko, L. N. Markovskii, Phosphorus Sulfur 19, 189 (1984).

114. A. H. Cowley, M. C. Cushner, *Inorg. Chem.* 19, 515 (1967).
115. G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* 92, 445 (1980).
116. C. E. Jones, K. J. Coskran, *Inorg. Chem.* 10, 1536 (1971).
117. A. Schmidpeter, G. Burget, *Phosphorus Sulfur* 22, 323 (1985).
118. K. G. Untsch, D. J. Martin, N. T. Castellucci, *J. Org. Chem.* 30, 3572 (1965); R. W. Hoffmann, U. Bressel, *Angew. Chem.* 79, 823 (1967).
119. D. J. Cardin, M. J. Doyle, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 927.
120. P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 2160.
121. M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 100, 139 (1975).
122. R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 80, 823 (1968).
123. H. Wanzlick, *Angew. Chem.* 76, 614 (1964).
124. E. Bacher, *Dissertation Universität München* (1984).
125. A. Willhalm, persönliche Mitteilung.
126. J. Daub, A. Hasenhündl, K. P. Krenkler, J. Schmetzer, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 997.
127. F. Zwaschka, *Dissertation Universität München* (1982).
128. S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 310.
129. R. Appel, U. Baumeister, *Z. Naturforsch.* 35b, 513 (1980); R. Appel, K. Waid, *Z. Naturforsch.* 36b, 131 (1981).
130. R. B. King, F. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* 49, 1784 (1984).
131. G. Asknes, R. Eriksen, *Acta Chem. Scand.* A30, 2463 (1966).
132. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89, 361 (1977).

133. O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 115, 414 (1982); O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, Angew. Chem. 95, 1003 (1983).
134. D. A. Dubois, E. N. Duesler, R. T. Paine, Organometallics 2, 1903 (1983); L. D. Hutchins, R. T. Paine, O. F. Campana, J. Am. Chem. Soc. 102, 4521 (1980).
135. L. D. Hutchins, R. W. Light, R. T. Paine, Organometallics 1 1254 (1982).
136. a) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 862; b) K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Oemstead, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 105, 7750 (1983); c) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, T. C. Wright, J. Am. Chem. Soc. 105, 7751 (1983); d) M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ho, S. Nagase, Angew. Chem. 97, 230 (1985).
137. R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, Angew. Chem. 96, 905 (1984); R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, Organometallics 3, 1132 (1984); H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, Polyhedron 1, 89 (1982).
138. J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter, S. Pohl, J. Organomet. Chem. 185, 53 (1980).
139. D. Weber, E. Fluck, H. G. von Schnering, K. Peters, Z. Naturforsch. 37b, 594 (1982).

140. R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 97, 775 (1985).
141. P. J. Carroll, D. D. Titus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 824.
142. H. Schmidbaur, C. E. Zybille, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 94, 321 (1982).
143. F. Ramirez, J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6273 (1967).
144. G. Burget, Dissertation Universität München (1985).
145. F. W. Hoffmann, T. C. Simmons, L. J. Glunz III, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3570 (1957).
146. S. Z. Ivin, K. V. Karanov, V. V. Lysenko, *Zh. Obshch. Khim.* 34, 852 (1964).
147. M. Baudler, G. Reuschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 464, 9 (1980).
148. R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *Phosphorus Sulfur* 18, 125 (1983).
149. J. F. Nixon, R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta* 22, 565 (1966).
150. M. Baudler, F. Saykowski, *Z. Naturforsch.* 33b, 1208 (1978).
151. L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York (1981).
152. S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell, R. Tang, *Tetrahedron* 25, 1097 (1969).
153. K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* 92, 2681 (1959); F. Seel, R. D. Vellemann, *Chem. Ber.* 104, 2967 (1971).

154. a) M. Baudler, F. Saykowski, M. Hintze, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, A. Vissers, M. Feher, Chem. Ber. 117, 1542 (1984); s. auch 172; b) E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J. C. Daran, Acta Crystallogr. B33, 2608 (1977), s. auch 186, 187, 188; c) B. Deppisch, H. Schäfer, Acta Crystallogr. B38, 748 (1982); d) P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, J. Organomet. Chem. 122, 281 (1976); e) K.-F. Tebbe, B. Freckmann, Acta Crystallogr. C40, 254 (1984); f) K.-F. Tebbe, ibid. 1552 (1984); g) K. F. Tebbe, T. Heinlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 515, 7 (1984); h) M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Hiduchi, Angew. Chem. 95, 416 (1983); i) s. 180.
155. A. Willhalm, P. Mayer, arbeitskreisinterne Mitteilung.
156. J. G. Hartley, L. M. Venanzi, D. C. Goodall, J. Chem. Soc. 1963, 3930.
157. M. S. Hussain, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 31b, 721 (1976).
158. H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, Chem. Ber. 110, 3501 (1977).
159. S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).
160. R. K. Harris, B. E. Mann, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London (1978).
161. S. Hietkamp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, J. Organomet. Chem. 169, 107 (1979); T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 439.
162. S. O. Grim, W. C. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman, J. P. Jessen, Inorg. Chem. 13, 1095 (1974).

163. I. J. Colquhoun, W. McFarlane, R. L. Keiter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 455.
164. R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, Chem. Ber. 115, 1617 (1983).
165. A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. R. Atwood, W. E. Hunter, Inorg. Chem. 23, 2582 (1984).
166. M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981).
167. E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, Angew. Chem. 95, 495 (1983).
168. A. Schmidpeter, G. Burget, W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 118, 3849 (1985).
169. D. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, E. Fluck, Z. Naturforsch. 38b, 208 (1983).
170. M. Baudler, W. Leonhardt, Angew. Chem. 95, 632 (1983).
171. M. Baudler, L. de Riese-Meyer, U. Schings, Z. Anorg. Allg. Chem. 519, 24 (1984).
172. E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, Z. Naturforsch. 36b, 1566 (1981).
173. M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel, J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 498, 57 (1983).
174. A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 528.
175. G. Fritz, J. Härer, Z. Anorg. Allg. Chem. 504, 23 (1984).
176. W. Hölderich, G. Fritz, Z. Anorg. Anorg. Chem. 457, 127 (1979).

177. G. Fritz, J. Härer, Z. Anorg. Allg. Chem. 500, 14 (1983).
178. M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, Angew. Chem. 93, 1020 (1981).
179. M. Baudler, B. Makowka, Angew. Chem. 96, 976 (1984).
180. E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, Angew. Chem. 94, 553 (1982).
181. M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, Z. Naturforsch. 37b, 1529 (1982).
182. M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Ando, N. Inamoto, Heterocycles 21, 475 (1984).
183. M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, Chem. Lett. 1984, 603.
184. E. Niecke, R. Rüger, Angew. Chem. 95, 154 (1983).
185. J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 212.
186. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 34b, 1358 (1979).
187. H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, Angew. Chem. 97, 523 (1985).
188. J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 2237.
189. A. B. Burg, P. J. Slota, Jr., J. Am. Chem. Soc. 80, 1107 (1958).
190. Substanz wurde von C. Leyh zur Verfügung gestellt.
191. G. Erward, D. S. Payne, A. L. Porte, A. R. Lane, J. Chem. Soc. 1962, 1984.
192. Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie 46 Zinn, 8. Aufl. Teil C 1, 193, Verlag Chemie, Weinheim (1972).
193. R. Burgada, Ann. Chim. 8, 374 (1963).

194. M. Benhammou, R. Kraemer, H. Germa, J.-P. Majoral, J. Navech, Phosphorus Sulfur 14, 105 (1982).
195. M. Fild, J. Hinze, W. Krüger, Chem. Ztg. 101, 259 (1970).
196. Substanz wurde von Prof. Dr. J. Ellermann zur Verfügung gestellt.
197. H. E. Winberg, U. S. Patent No. 3,239,519 March 8, 1966. Chem. Abstr. 64, 15854h (1966).
198. Z. Arnold, Coll. Czech. Chem. Com. 24, 760 (1959); H. Bre-dereck, F. Effenberger, Angew. Chem. 78, 147 (1966); H. Bre-dereck, F. Effenberger, Angew. Chem. 78, 984 (1966).
199. H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 73, 493 (1961).
200. J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauder, R. Baralle, C. Gaurat, Bull. Soc. Chim. France 1964, 2857.

Bisherige Veröffentlichungen

- 1) 1.1.3.3-Tetraphenyl- $1\lambda^5, 2\lambda^3, 3\lambda^5$ -triphosphenyl-Kation,
ein Diphoskomplex des P^+
A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick,
Angew. Chem. 94, 72 (1982).
- 2) 2-Phosphaallylkationen durch Einschlebung von P^+ in
eine C=C-Doppelbindung
A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm,
Angew. Chem. 95, 561 (1983).
- 3) Phosphine and Phosphinite Complexes of P^+ and P_2
A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget, W. S. Sheldrick,
Phosphorus Sulfur 18, 23 (1983).
- 4) Symmetrische und unsymmetrische Triphosphenium-Ionen
A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick,
Angew. Chem. 97, 214 (1985).
- 5) Cyclische Triphosphenium-Ionen
S. Lochschmidt und A. Schmidpeter
Z. Naturforsch. 40b, 765 (1985).
- 6) Die chemische Verschiebung des zweifachkoordinierten
Phosphor
S. Lochschmidt, A. Schmidpeter
Phosphorus Sulfur, im Druck.
- 7) Triphosphine-1,3-dium-Ions
A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff,
W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc., Chem. Commun., im Druck.

Lebenslauf

Siegfried Lochschmidt

geboren am 18. Juli 1955 in Friedberg

bei Augsburg

Eltern: Ernst Lochschmidt, selbst. Schreinermeister,

und Lydia Lochschmidt, geb. Wohland

verheiratet seit Juni 1985 mit Michaela Lochschmidt,
geb. Strobl

Ausbildung:

1961 - 1965	Volksschule in Friedberg
1965 - 1974	Descartes-Gymnasium, humanistischer Zweig, in Neuburg an der Donau
1974 - 1975	Wehrdienst
1975 - 1980	Studium der Chemie an der Universität München
Mai 1978	Diplom-Vorprüfung
Juli 1980	Diplom-Hauptprüfung
Sept. 1980 - Juni 1981	Anfertigen der Diplomarbeit
seit Juli 1981	Anfertigen der Doktorarbeit bei Prof. Dr. A. Schmidpeter
seit Aug. 1981	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

